JAHRES-BERICHT

ÜBER DIE LEISTUNGEN

DER

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

mit besonderer Berücksichtigung der

Gewerbestatistik

für das Jahr

1874.

Herausgegeben

von

Rudolf Wagner

Doktor der Staatswissenschaften und der Philosophie, königl. bayer. Hofrath, ordentl. öffentl. Professor der chem. Technologie an der staatswirthschaftlichen Facultät der königl. Julius-Maximilians-Universität in Würzburg.

XX. oder Neue Folge V. Jahrgang.

Mit 88 Holzschnitten.

Leipzig

Verlag von Otto Wigand.

1875.

Inhalt.

I. Gruppe.

Chemische Metallurgie.

(Seite 1—215.)

II. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie.

(Seite 216—412.)

III. Gruppe.

Chemische Präparate.

α) Anorganische Präparate.

(Seite 413—484.)

β) *Organische Präparate.*

(Seite 485—505.)

IV. Gruppe.

Glasfabrikation und Keramik, Gyps und Mörtel.

A. *Glasfabrikation.*

(Seite 506—568.)

B. *Keramik.*

(Seite 569—615.)

C. *Kalk, Gyps, Cement und Mörtel.*

(Seite 616—647.)

V. Gruppe.

Technologie der Nahrungs- und Genussmittel.

(Seite 648—839.)

VI. Gruppe.

Technologie der Gespinnstfasern.

(Seite 840—939.)

VII. Gruppe.

Gerberei, Leimfabrikation, Firniss und Kitt, Kautschuk und Guttapertja, Holzconservation.

(Seite 940—964.)

VIII. Gruppe.

Leucht- und Heizstoffe.

a) *Beleuchtung.*

(Seite 965—1017.)

β) *Brennstoffe, Heizanlagen und Zündrequisiten.*

(Seite 1017—1052.)

I. Gruppe.

Chemische Metallurgie.

Aluminium.

Bei der mechanischen Verarbeitung des Aluminiums bietet das Löthen desselben trotz dem Verfahren von Mourey[1]) u. A. immer noch grosse Schwierigkeiten dar. Ob dieselben durch die neuen Vorschläge von Bablon[2]) gehoben werden, bleibe dahingestellt. Nach Bablon wird das Aluminium galvanisch mit einer dünnen Schicht Kupfer bedeckt, welche dann als Befestigungspunkt für das Löthkorn dient. Einer starken Ziehkraft dürfte diese Verbindung wohl nicht widerstehen, weil das galvanische Kupfer dem Aluminium nur schwach adhärirt; aber wenn die Stücke nur Druckkräfte oder Querziehungen zu bestehen haben, so leistet das Verfahren gute Dienste.

Richard Werdermann[3]) liess sich (in England) ein Patent ertheilen auf die Fabrikation von Aluminium. Es ist in der Patentbeschreibung nur gesagt, dass nach dem neuen Processe die Anwendung von Natrium und Kalium entbehrlich sei.

Thallium.

Den Mittheilungen über die Darstellung des Thalliums aus dem Flugstaube der Schwefelsäurefabriken von M. Schaffner[4]) u. A. schliesst sich folgende Notiz von Fr. Stolba[5]) an. Bei der wiederholten

1) Vergl. Jahresbericht 1859 p. 6; 1860 p. 6; 1861 p. 7.

2) Bablon, Bullet. de la soc. chim. 1873 XX p. 317; Dingl. Journ. CCX p. 473; Chem. Centralbl. 1874 p. 76; Polyt. Centralbl. 1874 p. 266.

3) Richard Werdermann, Chemic. News 1874 Vol. XXIX Nr. 751 p. 177.

4) Jahresbericht 1871 p. 1.

5) Fr. Stolba, Aus den Sitzungsberichten der k. böhm. Gesellschaft der Wissenschaften 1873 durch Chem. Centralbl. 1874 p. 118 und Dingl. Journ. CCXI p. 323.

Aufarbeitung des thalliumhaltigen Flugstaubes zweier Schwefelsäurefabriken, welche den Schwefelkies von Meggen benutzen, wandte Verf. zur Abscheidung des Thalliums der Hauptsache nach eine Methode an, welche auf die Bildung von Thalliumalaun ausgeht und sich aus dem Folgenden ergeben wird. Der Flugstaub wurde mittels eines groben Siebes von den beigemengten Ziegel-, Mörtel- und Thonstücken gesondert und partienweise mit Wasser ausgekocht, welches mit etwas Schwefelsäure angesäuert worden war. Der Brei wurde auf ein passendes grosses Filter gebracht und daselbst nach dem Abtropfen unter fleissigem Umrühren mit heissem Wasser sorgfältig ausgesüsst. Die Waschwässer dienten nach dem Ansäuern mit Säure zum Auskochen einer frischen Partie u. s. w. Das erste ziemlich concentrirte Filtrat wurde in sehr flachen Schalen bis zum Krystallisationspunkte eingedampft, wobei sich beim Erkalten grosse und schöne röthlich gefärbte Krystalle von Thallium-Thonerde-Eisenalaun absetzten. Die Mutterlauge, nach Zusatz von etwas schwefelsaurer Thonerde nochmals abgedampft, gab noch eine kleine Menge gemischter Alaune. Die letzten Mutterlaugen sowie das Spülwasser der Krystalle mittels roher Salzsäure ausgefällt, schieden eine auffallend geringe Menge von Chlorthallium aus. Die Krystalle des rohen Thalliumalaunes wurden aus mit Schwefelsäure gesäuertem Wasser zweimal hintereinander krystallisirt, wodurch ein Alaun erhalten wurde, der mit reinem Zink und etwas Schwefelsäure versetzt reines Thallium lieferte und mit reiner Salzsäure reines Chlorthallium gab. Man kann das Princip dieser Methode auch in der Art verwerthen, dass man in bekannter Art rohes Chlorthallium darstellt, dieses mit Schwefelsäure zunächst in Sulphat und dann mittels schwefelsaurer Thonerde in Thalliumalaun überführt, der durch Krystallisation gereinigt werden kann. Dem Verf. scheint die erste Methode bequemer zu sein, da die lästige Zersetzung des Chlorids mittels Schwefelsäure hinwegfällt. Da der Thalliumalaun in heissem Wasser bedeutend löslicher ist, wie in kaltem Wasser, bietet die Ueberführung des viel schwerer löslichen Sulphates in den entsprechenden Alaun den grossen Vortheil dar, die Thalliumverbindung aus viel kleineren Quantitäten Wassers, demnach viel bequemer und rascher umkrystallisiren zu können, und doch das Metall in einer Verbindung zu behalten, die gleich leicht auf Metall oder Chlorid und Jodid verarbeitet werden kann.

Kalium und Natrium.

N. Menschutkin[1]) berichtet im Namen von C. Kern über die Darstellung von Kalium aus Schwefelkalium und Eisendrehspänen. Diese Methode (die bekanntlich bereits von A. E. Dolbear[2]) empfohlen wurde, d. Red.) soll ein reineres Kalium geben als die bisher übliche.

---

1) N. Menschutkin, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1873 p. 1208 (Chem. Centralbl. 1874 p. 164).

2) Jahresbericht 1872 p. 4.

A. W. Hofmann[1]) construirte eine Natriumpresse zur Herstellung von Natriumdraht. Dieselbe besteht aus einem hohlen Messing. cylinder mit feiner Oeffnung, in welche man einen Stempel hineinschraubt. Sie wird durch Warmbrunn und Quilitz geliefert.

Lithium.

H. Schnitzler[2]) stellt metallisches Lithium durch Reduktion von geschmolzenem Chlorlithium (mit etwas Salmiak versetzt) mittels einer Batterie von 12 Bunsen'schen Elementen dar. Das Chlorlithium wird am besten mit Hülfe eines 24-Brenners im Schmelzen erhalten. Die an dem Eisendraht, welcher den negativen Pol bildet, sich ansammelnden Lithiumtropfen werden in Petroleum angesammelt und in einer eisernen Form durch eine feine Oeffnung in silberglänzenden Lithiumdraht verwandelt (wozu die A. W. Hofmann'sche Natriumpresse — vergl. dieselbe Seite — dienen kann. D. Redact.).

Mangan.

Bei dem grossen Interesse, das die vor einiger Zeit gebrachte Mittheilung von J. F. Allen und J. Percy[3]), dass das Mangan zur *Fabrikation von Neusilber* sich eigne, erweckte, sei eine Mittheilung von A. v. Schrötter[4]) aus dem Jahre 1871 (über die wir jedoch schon eine Notiz brachten[5]). D. Redact.) reproducirt. „Was Allen's Arbeit betrifft, so beansprucht derselbe zwar nicht die Entdeckung dieser Legirungen überhaupt, sondern nur, wie er sich ausdrückt, das Verfahren das Mangan für technische Zwecke zu reduciren, zuerst aufgefunden zu haben. Ohne nun das Verdienst Allen's beeinträchtigen zu wollen, diesem für die Industrie nicht unwichtigen Gegenstande einen Impuls gegeben zu haben, der bei den in England vorhandenen günstigen Umständen bewirken dürfte, dass einige dieser Legirungen bald eine allgemeine Anwendung finden werden, sehe ich mich veranlässt zu constatiren, dass der eigentliche Entdecker eines im Grossen ausführbaren Verfahrens, das Mangan zu Legirungen zu verwenden, der um die Nickelindustrie hochverdiente, im Jahr 1849 verstorbene Hofrath bei der damaligen Hofkammer im Münz- und Bergwesen, Ritter v. Gersdorff war.

---

1) A. W. Hofmann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 534; Chem. Centralbl. 1874 p. 355.
2) H. Schnitzler, Dingl. Journ. CCXI p. 485.
3) Jahresbericht 1871 p. 161; 1873 p. 10.
4) A. v. Schrötter, Wiener Akad. Berichte 1871 LXIII 23. März; Bullet. de le soc. chim. 1874 XXI Nr. 5 pag. 232; Dingl. Journ. CCX p. 365; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 39; Polyt. Centralbl. 1874 p. 184.
5) Jahresbericht 1871 p. 162.

„Als ich im Jahre 1848 aus anderer Veranlassung mit Hrn. v. Gersdorff öfter in Berührung kam, zeigte er mir eine ziemlich weisse, etwas in's Röthliche spielende Metalllegirung, von der er behauptete, sie werde noch eine ausgedehnte Verwendung finden. Er theilte mir mit, dass dieselbe aus Mangan und Kupfer nahe im Verhältnisse wie 1 : 4 bestehe, ohne jedoch etwas über ihre Darstellung anzugeben, da er diese noch geheim zu halten beabsichtigte. Ich bemerkte, dass sich dieses Geheimniss wohl nicht lange werde bewahren lassen, und fügte bei, obwohl mir die Schwierigkeiten bekannt waren, die man bis dahin gefunden hatte beide Metalle zu verbinden, dass ich selbst, mit seiner Erlaubniss, mich bemühen werde diese meine Ansicht zu rechtfertigen, was er etwas ungläubig lächelnd hinnahm."

„Da mich die Sache interessirte, nahm ich bald nachher die Versuche in Angriff und da ich wohl vorhersehen konnte, dass mit dem so leicht oxydirbaren Mangan direct nicht viel anzufangen sein werde, dachte ich an den so mächtig wirkenden *status nascens* und beschloss Manganoxyduloxyd mit Kupferoxyd und der entsprechenden Menge von Kohle gemengt einer starken und anhaltenden Glühhitze auszusetzen. Der rohe Braunstein, welcher zur Darstellung des Oxyduloxydes diente, wurde vorher durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure einigermaassen von Eisen und anderen Beimengungen befreit. Schon mein erster Versuch ergab ein günstiges Resultat, indem ich grössere und kleinere Körner der gewünschten Legirung erhielt."

„v. Gersdorff freute sich über den Erfolg und indem er mir die ganze Sache zur Weiterführung überliess, übergab er mir noch eine gegossene Platte der Legirung von etwa 3 Kilogrm. im Gewichte. Ich erzeugte nun, und zwar immer in Graphittiegeln, grössere Mengen der neuen Metallverbindung, und es befinden sich noch aus jener Zeit in meinem Besitze ungefähr 14 Kilogrm. dieser Legirungen von verschiedenem Mangangehalt und zwar von 80 Th. Kupfer und 19 Th. Mangan, ferner von 89 Th. Kupfer und 10 Th. Mangan. Das auf 100 Th. Fehlende besteht grösstentheils aus Eisen, Kohle, Schwefel, Kiesel und minimalen Mengen anderer Metalle."

„Die schon zu jener Zeit, als ich diese Legirungen darstellte, aus denselben angefertigten verschiedenen Gegenstände, und zwar auch die aus den manganreicheren, zeigen deutlich, dass dieselben, ungeachtet ihres hohen Mangangehaltes, sich allen Arten von Bearbeitungen, wie dem Walzen, Drehen, Drücken u. s. w. leicht fügen. Ich erlaube mir einen Theil dieser Gegenstände vorzulegen und zwar ganz in dem Zustande, den sie nach 21 Jahren angenommen haben. Silber und Pakfong würden kaum ein besseres Aussehen nach dieser Zeit beibehalten haben. Ungeachtet meiner Bemühungen ist es mir aber doch nicht gelungen, Techniker für diese Legirungen zu interessiren, daher die Sache liegen blieb und fast in Vergessenheit gerieth."

„Erst in neuerer Zeit, und zwar lange bevor Hr. Allen seine Versuche bekannt machte, fand ich Veranlassung mich wieder mit diesen Legirungen zu beschäftigen. Ich setzte nämlich der Legirung mit dem grösseren Mangangehalt auch noch Zink zu und zwar bis zu 20 Proc. Die so erhaltene Legirung enthält also ausser diesem noch 64 Proc. Kupfer und

16 Proc. Mangan. Sie nimmt, wie eine vorliegende Probe zeigt, eine schöne Politur an, ist weiss, wie gutes Pakfong, und an der Luft nur sehr wenig veränderlich."

„Das Angeführte dürfte wohl geeignet sein, um Hrn. v. Gersdorff die Priorität bezüglich der Darstellung der Manganlegirungen im Grossen zu sichern; ich bin aber noch in der Lage einen Zeugen namhaft zu machen, der die an der bestandenen ärarischen Spiegel- und Schmaltefabrik in Schlögelmühl bei Wien angestellten Versuche, diese Legirungen im Grossen darzustellen, unter der Leitung des Hrn. v. Gersdorff, durchführte. Es ist diess der gegenwärtig am k. k. Hauptmünzamte als Obergoldscheider fungirende Beamte, Hr. A. Jaworsky, der als tüchtiger Hüttenmann, dem Hofrathe v. Gersdorff im Jahre 1845 bei seinen Versuchen, Schmiedeeisen unmittelbar aus den Erzen, mit Umgehung des Hohofenprocesses, bei alleiniger Benutzung von Braunkohlen zu erzeugen, als Verwalter beigegeben war, und von v. Gersdorff zugleich mit der Darstellung der Manganlegirungen betraut wurde. Nach seinen Mittheilungen wurden 2 Th. Kupferhammerschlag mit 1 Th. geglühtem Braunstein und so viel Kohle als zur Reduktion nothwendig war, gut gemengt, dann zuerst in einem Graphittiegel durch 6—8 Stunden in einem Windofen stark geglüht und endlich erst, um einen Regulus zu erhalten, in einen Gebläseofen eingesetzt. Es wurden so Legirungen von 10—30 Proc. Mangan dargestellt."

„Hr. v. Gersdorff verfuhr also gerade sowie Allen jetzt, 25 Jahre später angiebt, und auch ich habe denselben Weg 22 Jahre früher betreten. Dass ich aber bei dieser Gelegenheit auch meiner Versuche Erwähnung thue, geschieht nur um meine Beziehung zu der besprochenen Angelegenheit und die Veranlassung zu dieser Reclamation darzulegen. v. Gersdorff beabsichtigte, um bei der Bereitung des Pakfong einen Th. des theuren Nickels zu ersparen, dieses durch Mangan zu ersetzen. Er fügte zu diesem Behufe dem aus Nickeloxyd bestehenden Röstgut einige Proc. Braunstein bei und erzeugte dann erst das Pakfong mit diesem manganhaltigen Nickel. Er bildete sogar für dieses Manganpakfong nach den Anfangsbuchstaben der verwendeten Materialien, nämlich Zink, Braunstein, Eisen, Nickel, Kupfer den Namen Zbenk, der jedoch so wenig in Gebrauch kam als die so erzeugte Legirung selbst, da deren Eigenschaften einer leichten Verarbeitung entgegenstanden. Vielleicht war es auch nur der Gehalt an Eisen, Blei und etwas Kiesel, welcher die Sprödigkeit dieser Legirung bedingte und es wäre nicht ohne Interesse, diese Versuche mit reineren Materialien, wie man sich dieselben gegenwärtig im Grossen verschaffen kann, zu wiederholen. Ich möchte nur noch erwähnen, dass die Legirung, welche 80 Th. Kupfer und 18 Th. Mangan enthält, von Schwefelsäure, die mit ihrem zweifachen Volumen Wasser verdünnt ist, selbst beim Kochen nur sehr wenig angegriffen wird. Auch Salzsäure wirkt wenig darauf. In Salpetersäure jedoch löst sich dieselbe mit Leichtigkeit. Vom Quecksilber wird sie nur langsam angegriffen. Die Legirung, welche auch noch Zink enthält, und zwar auf 64 Proc. Kupfer, 16 Proc. Mangan und 20 Proc. Zink, verhält sich fast ebenso wie die ohne Zink.

Alex. Browne[1]) liess sich (in England) ein Patent auf die Herstellung von Ferromangan und anderen Manganlegirungen ertheilen. Das Wesentliche der Patentbeschreibung ist, dass der Patentträger einen Drehheerd anwendet, welcher durch Gas oder auf andere Weise geheizt wird.

Terreil[2]) giebt einige sehr aphoristische Notizen über Manganlegirungen. Er stellt dieselben dar durch Einwirkung von Metallen auf wasserfreies Manganchlorür. Letzteres erhält man, wenn man das trockne Chlorür in einem Strome von Chlorwasserstoffgas schmilzt. Aluminium giebt mit dem Chlorür eine Legirung von der Formel Mn_3Al. Dieselbe ist so hart, dass sie Glas ritzt. Die Magnesium-Manganlegirung ist weniger hart. Beim Zusammenschmelzen von Zink mit Manganchlorür tritt Explosion ein.

Das Verfahren zur Fabrikation von Legirungen des Eisens mit Mangan, Titan, Wolfram, Silicium u. s. w., von der *Compagnie des fonderies et forges de Terre-Noire, La Voulte et Bességes*[3]) ist folgendes: Wenn man Granalien, Feilspäne oder Drehspäne von Schmiedeeisen, Gusseisen oder Stahl oder gröblich pulverisirten Eisenschwamm oder irgend welche andere Abfälle der genannten Metalle in einem ähnlichen Zustande der Zertheilung mit fein pulverisirten Erzen, welche Mangan, Wolfram oder Titan oder mehrere dieser Metalle zusammen enthalten, oder mit fein pulverisirtem Quarz in dem für die Erlangung der gewünschten Legirung geeigneten Mengenverhältniss vermischt, diese Mischung mit einer Ammoniaklösung oder mit schwach angesäuertem Wasser begiesst, so dass sie vollständig und ganz gleichmässig befeuchtet wird, und die mit der Hand oder durch ein mechanisches Mittel comprimirte Mischung dann in eine gusseiserne oder schmiedeeiserne Form einschliesst, so tritt eine starke Wärmeentwickelung ein, und wenn man nach Verlauf einiger Stunden die Form öffnet, so findet man die Mischung in eine zusammenhängende, sehr harte Masse verwandelt, welche man mit einem Hammer in Stücke von passender Grösse zerschlagen kann. Diese Stücke widerstehen der Rothglühhitze vollkommen und beginnen erst beim Schmelzpunkt des Gusseisens zu zerfallen. Durch Verschmelzen derselben in einem geeigneten Hohofen kann man Legirungen von Eisen und Mangan in allen Mengenverhältnissen von 25—75 Proc. Gehalt an dem letzteren Metall, Siliciumeisen, welches bis 22 Proc. Silicium enthält, so wie Legirungen von Eisen mit Wolfram oder Titan oder mit beiden erhalten. Dazu ist aber eine sehr hohe Temperatur nöthig, und man muss deshalb einen Ofen anwenden, in welchen man den Wind im stark erhitzten Zustande unter starker Pressung einblasen kann. Indem dies geschieht, und unter dem Einfluss der starken Basen, welche die Beschickung enthält, wird der Ofen sehr rasch angegriffen, besonders in den unteren Theilen. Darum

1) Alex. Browne, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 754 p. 208.

2) Terreil, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI p. 289; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 363; Chem. Centralbl. 1874 p. 308.

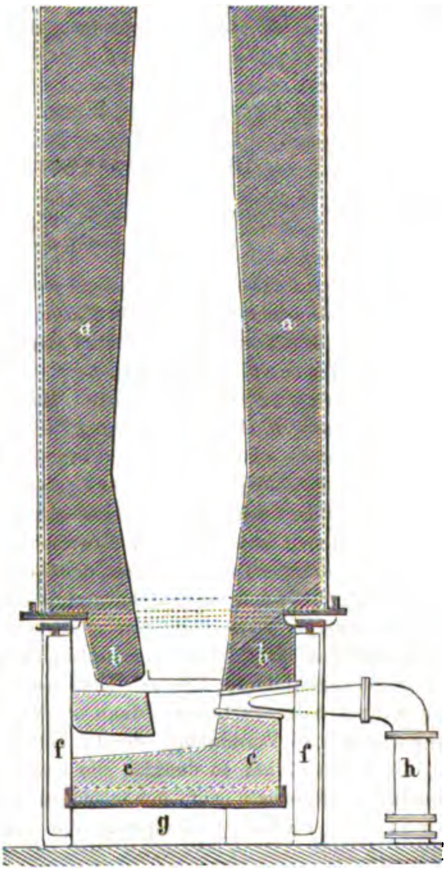
3) Chronique de l'Industrie 1874 Vol. II p. 235; Polyt. Centralbl. 1874 p. 316.

wird er so construirt, wie es nachstehend bildlich dargestellt ist. Fig. 1 zeigt den Ofen im Verticaldurchschnitt nach der Linie *AB*, Fig. 2 im Verticaldurchschnitt nach *CD* von Fig. 3, Fig. 3 im Horizontaldurchschnitt nach *EF* von Fig. 1. Der Ofen besteht aus dem Schacht *a* aus feuerfesten, möglichst harten Ziegeln, in deren Masse die Thonerde vorherrscht, dem aus Kalk, Magnesia oder Thonerde construirten Gestell *b* und dem aus Kohle, Kalk oder Magnesia gebildeten Herd *c*. Den Herd aus Kohle erhält man

Fig. 1.



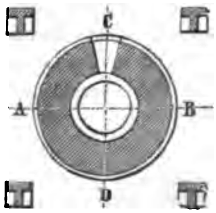
Fig. 2.



aus einem einzigen Stück gebildet, indem man ein Gemenge von reinem Graphit, Gasretorten-Kohle oder recht reinem Koks und Theer in einer Hülle von starkem Eisenblech formt und das Ganze dann, vollkommen verschlossen, einige Stunden lang bis zum dunkeln Rothglühen erhitzt; man hat dann eine dichte, sehr harte Masse ohne Risse und Fugen. Das Gestell ist eine

konische Hülle von Eisenblech eingeschlossen, welche an der den Schacht tragenden gusseisernen Platte mittels Bolzen befestigt ist. Der Herd ist beweglich; er ist einfach durch Druck gegen den unteren Theil des Gestelles mit demselben verbunden, und man kann ihn beliebig auswechseln. Er wird durch kleine Pfeiler in seiner Lage erhalten. Vermöge dieser Anordnung kann man die abgenutzten Theile des Ofens leicht und in sehr kurzer Zeit erneuern. Der Wind wird bis auf wenigstens 350° C. erhitzt, und seine Pressung wird auf 13—15 Centim. Quecksilberhöhe getrieben.

Fig. 3.



Eisen.

A. Roheisenerzeugung.

I. *Eisenerze, Probiren und Reinigen derselben; Roheisen- und Schlackenanalysen.*

Concentration der Eisenerze durch magnetische Wirkung. [1]) Electrisch magnetische Maschinen zur Ausziehung von Magneteisenstein aus Eisensand sind patentirt von Larue in Quebeck, ferner von Balch und Nelson zu Montreal.

v. Ehrenwerth [2]) lieferte Beiträge zur Durchführung der Eggertz'schen Kohlenstoffprobe [3]). Zusatz von 0,1 Gr. Normal- und Probestahl in einer Eprouvette von ein Paar Tropfen Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., Wiederholung des tropfenweisen Säurezusatzes, bis der Boden des Gefässes mit Flüssigkeit bedeckt ist (ca. $^1/_4$—$^1/_2$ Kubikcentim.) und kein Aufschäumen mehr eintritt, Erwärmen bis zur völligen Lösung (Klarwerden der Flüssigkeit und Aufhören der Gasentwickelung beim Aufschütteln), indem man in kleinen Zeitabschnitten je nach der Intensität der Lösung mehr oder weniger Säure tropfenweise zusetzt (bei dunkeln am meisten; ein Säureüberschuss färbt bei kohlenstoffarmen Stahlsorten die Lösung grün); nach etwa zweistündiger Lösezeit Erkaltenlassen der bei gleicher Zeit und Temperatur erhaltenen Lösung, dann erst Verdünnung der Normallösung und Vergleichung und Verdünnung der Probeflüssigkeiten (je höher die Temperatur der Lösung, um so dunkler die Farbe und fälschliche Kohlenstoffbestimmung). Resultate auf 0,03, selbst 0,01 Proc. Kohlenstoff genau. Edward R. Taylor [4]) bespricht die von Eggertz [5]) vorgeschlagene

1) Vergl. Iron and Steel Inst. 1872 Febr. p. 163; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 31.

2) v. Ehrenwerth, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 193; Chem. Centralbl. 1874 p. 406.

3) Jahresbericht 1870 p. 9 und 11; 1871 p. 3 und 5.

4) Edward R. Taylor, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 749 p. 148.

5) Jahresbericht 1870 p. 9 und 11; 1871 p. 3.

Methode der Kohlenstoffbestimmung im Stahl. Zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen und Stahl liefern Beiträge Piesse[1]) und G. S. Packer[2]), des Schwefels Drown[3]) und Piesse[4]), des Phosphors Parry[5]), des Mangans Piesse[6]) und Parry[7]).

Koppmeyer[8]) bestimmt den Schwefel in Eisencarbureten auf folgende Weise: Zersetzung derselben durch Salzsäure, Einleiten des entwickelten Schwefelwasserstoffs in eine titrirte Lösung von Jod in Jodkalium und Titriren des nicht veränderten Jodes mit unterschwefligsaurem Natron. Auch A. Willis[9]) bespricht die Bestimmung des Mangans im Eisen.

R. Fresenius[10]) lieferte Beiträge zur Bestimmung des Schwefels im Roheisen, Stahl oder Schmiedeeisen. Die von dem Verf. zu diesem Zwecke in seiner Anleitung zur quantitativen Analyse beschriebene Methode, welche darin besteht, dass man das Eisen in verdünnter Salzsäure löst, das Gas durch alkalische Bleioxydlösung leitet und zuletzt Luft durchsaugt, leidet an dem Fehler, dass die Luft auf den in der alkalischen Lauge suspendirten Niederschlag von Schwefelblei keineswegs ohne Einfluss ist, sondern denselben nach und nach zu schwefelsaurem Bleioxyd oxydirt und dadurch seine Lösung in der alkalischen Flüssigkeit veranlasst. Der Verf. lässt desshalb die ganze Operation der Auflösung des Eisens in einem Strome reinen Wasserstoffes vornehmen und bedient sich dazu eines Apparates, welchen er näher beschreibt und durch eine Zeichnung erläutert. Mit dem auf einem kleinen Filter abfiltrirten Schwefelblei verfährt man, wie der Verf. dies früher angegeben hat, d. h. man schmilzt es vorsichtig mit etwas Salpeter und kohlensaurem Natron, weicht mit Wasser auf, leitet Kohlensäure ein, um gelöste Bleispuren zu fällen, filtrirt, säuert das Filtrat mit Salzsäure stark an, verdampft im Wasserbade, um die Salpetersäure zu entfernen, verdünnt und fällt die nur noch einen geringen Säureüberschuss enthaltende Lösung mit Chlorbarium, um schliesslich aus dem Gewichte des schwefelsauren Baryts das des Schwefels zu berechnen. J. Moffat-

---

1) Piesse, Chemic. News 1873 XXVIII Nr. 725 p. 198; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 2 p. 68; Dingl. Journ. CCXII p. 439.

2) G. S. Packer, Chemic. News 1873 XXVIII Nr. 731 p. 282.

3) Drown, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 754 p. 201.

4) Piesse, Chemic. News 1874 XXVIII Nr. 729 p. 248; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 2 p. 68.

5) Parry, Americ. Chemist 1874 IV p. 257.

6) Piesse, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 745 p. 110; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 2 p. 67.

7) Parry, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 743 p. 86; Americ. Chemist 1874 IV Nr. 11 p. 434; Bullet. de la soc. chim. XXII Nr. 2 p. 68.

8) Koppmeyer, Dingl. Journ. CCX p. 184; Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 Nr. 2 p. 23; Polyt. Centralbl. 1873 p. 1483; Chem. Centralbl. 1873 p. 790; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 3 p. 137; Chemic. News 1874 XXIX Nr. 747 p. 134.

9) A. Willis, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 749 p. 150.

10) R. Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie 1873 XIII p. 37; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 239; Chem. Centralbl. 1874 p. 362.

Johnston[1]) hat eine Abänderung der eben beschriebenen Methode zur Bestimmung des Schwefels im Eisen vorgenommen, welche darin besteht, dass er die entweichenden Gase nicht durch eine alkalische Bleilösung, sondern durch eine Auflösung von Brom in Salzsäure leitet, um dadurch den mit dem Wasserstoffe entweichenden Schwefelwasserstoff sofort in Schwefelsäure und Wasser überzuführen.

Janouvky[2]) beschäftigte sich mit der Bestimmung des Phosphors in Eisenerzen. Bei Prüfung der hauptsächlichsten Phosphorbestimmungsmethoden lieferte das Verfahren von Sonnenschein[3]) mit molybdänsaurem Ammoniak und Salpetersäure die besten Resultate. Schumann bestimmt Phosphor dadurch maassanalytisch, dass die Substanz in Salzsäure gelöst, Citronensäure und Ammoniak, dann Chlormagnesium im Ueberschuss hinzugefügt, der Niederschlag in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit essigsaurem Uranoxyd titrirt wird. In weniger als 2 Stunden sollen sich mehr als 10 Bestimmungen machen lassen.

Ueber die Bestimmung von Silicon, Graphit, Mangan, Aluminium und Calcium im Roheisen äussert sich Ch. H. Piesse[4]). Ebenso auch A. H. Allen[5]).

Aug. Brunner[6]) beschreibt eine rasch durchführbare colorimetrische Probe auf Mangangehalt des Roheisens, Stahles, Eisens und der Erze[7]). Die Probe beruht auf dem Umstande, dass das obengenannte manganhaltige Probematerial im oxydirten Zustande beim Schmelzen mit Kali oder Natronhydrat das Mangan in grünes mangansaures Kali überführt, dessen grüne Lösung mit einer unter gleichen Umständen bereiteten Normallösung von bekanntem Mangangehalte verglichen, resp. durch Wasserzusatz auf gleiche Färbung gebracht werden kann. Die Lösung ändert allerdings allmälig ihre Färbung: wenn aber der unten beschriebene Weg bei der Ausführung der Probe eingehalten wird, so können doch damit Resultate erzielt werden, welche für hüttenmännische Zwecke eine genügende Genauigkeit verbürgen. Für jede Reihe von gleichzeitig durchzuführenden Proben ist eine Normallösung anzufertigen. Man wiegt sich 0,1 Grm. einer dem Probegute ähnlichen Substanz von schon bekanntem Mangangehalte, also bei Untersuchungen von Erzen, z. B. Braunstein, bei Untersuchung von Eisensorten fein gepulvertes Roheisen oder, wenn dasselbe weich ist, von dessen Feilspänen in einem Tiegel von ca. 30 Kubikcentim. ein, versetzt vorsichtig mit ca. 2 Kubikcentim. concentrirte Salpetersäure, dampft bis zur Trockne ein und glüht bis zum Verschwinden der rothen Dämpfe. Den

---

1) J. Moffat-Johnston, Zeitschr. für analyt. Chemie 1874 XIII p. 39; Chem. Centralbl. 1874 p. 362.
2) Janouvky, Berg- u. hüttenm. Zeit 1874 p. 346.
3) Vergl. Zeitschrift für analyt. Chemie XI p. 153.
4) Ch. H. Piesse, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 740 p. 57.
5) A. H. Allen, Chemic. News 1874 Nr. 743 p. 90; Nr. 746 p. 120.
6) Aug. Brunner, Oesterreich. Zeitschrift für Berg- u. Hüttenwesen 1873 XXI p. 341; Dingl. Journ. CCXI p. 138; Chem. Centralbl. 1873 p. 757.
7) Jahresbericht 1873 p. 11.

Rückstand zerdrückt man mit einem Platinspatel zu weichem Pulver und rührt ihn mit 2 Kubikcentim. concentrirter Kalilauge zusammen, erhitzt das Gemenge vorsichtig, damit kein Verspritzen eintritt, so lange, bis es trocken geworden ist, und glüht es hernach schwach. Die Schmelze versetzt man im Tiegel nach dem Erkalten langsam, so dass keine Erwärmung eintritt, mit 25 Proc. Wasser und rührt gut auf. Nach 10 Minuten hat sich alles Unlösliche zu Boden gesetzt. Man hebt nun vorsichtig mit einer Pipette 5 Kubikcentim. der grünen Lösung heraus, ohne mit derselben die Wände oder den Boden zu berühren, und bringt sie in eine in Kubikcentim. eingetheilte Proberöhre von dünnem Glase. Diese Lösung stellt die Normallösung vor. Genau dasselbe Verfahren schlägt man mit der zu untersuchenden Substanz in einem gleich grossen Tiegel ein, benutzt, was Kalilauge anbelangt, gleich viel und von derselben Concentration wie bei Bereitung der Normallösung. Nach dem Lösen und Absetzenlassen hebt man auch 5 Kubikcentim. in eine der oben erwähnten gleich construirten Proberöhren und vergleicht nun die gleichen Farbentöne sowohl im durchscheinenden als im von einem weissen Hintergrund reflectirten Lichte. Das Auflösen und Absetzenlassen muss zur gleichen Zeit geschehen und das Vergleichen unmittelbar darauf durchgeführt werden. Es können nun beide Lösungen gleich gefärbt sein, wornach die zu untersuchende Substanz mit der zur Erzeugung der Normallösung verwendeten gleichen Mangangehalt hat. Sind sie verschieden, so wird die dunklere von beiden so lange mit Wasser successive vermischt, bis beide den gleichen Farbenton zeigen, wornach der Mangangehalt der zu untersuchenden Substanz einfach aus der Proportion hervorgeht: Mangangehalt der Normalsubstanz verhält sich zum Mangangehalt der Probesubstanz, wie sich ihre an den Proberöhren abgelesenen Volumzahlen verhalten. Es versteht sich wohl von selbst, dass man im Falle, als die Lösung, nach welcher man die dunklere zu richten hat, so dunkel ausfallen sollte, dass ein Vergleich schwer wird, dieselbe entsprechend verdünnen kann, nur muss man die gleich grosse Wassermenge auch zur zweiten Lösung noch vor dem Vergleichen zusetzen. Sollte gegen Ende wegen Verschiedenheit der Farbennüancen die Gleichheit des Tones schwer zu ermitteln sein, so giebt man in jedes Proberohr einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure, schüttelt auf und vergleicht hernach die vom entstandenen übermangansauren Kali herrührenden rothen Farbentöne, resp. verfährt man mit diesen weiter wie mit den grünen. Im Vorhinein die grüne Lösung in eine rothe zu verwandeln, ist nicht zu empfehlen, da ein ziemlich rasches Ausscheiden von Mangansuperoxyd schon während der Operation eine Trübung hervorbringt. Sollte der Mangangehalt der Probesubstanz voraussichtlich gegenüber dem der Normalsubstanz sehr hoch oder sehr niedrig ausfallen, so kann man durch eine passend gewählte Einwage dem vorbeugen, allzulange Proberöhren gebrauchen zu müssen. Die Ausführung der Probe ist mit Einschluss der Bereitung der Normallösung in ca. 1 Stunde geschehen. Zur Beurtheilung der Genauigkeit der Methode führt Verf. vergleichende Bestimmungen an, welche nach der gewichtsanalytischen und nach der maassanalytischen Methode ausgeführt wurden und gut übereinstimmen.

Vorstehende Methode ist von M. Koppmayer [1]) einer Prüfung unterworfen worden. Erwägend, dass die Probe gewiss dann die relativ genauesten Resultate geben wird, wenn der Normalkörper mit dem zu untersuchenden Körper möglichst gleiche chemische Zusammensetzung hat, wurden beide Körper von absolut gleicher Zusammensetzung genommen und hierbei nachstehende Resultate erhalten: a) Schwechater graues Bessemerroheisen mit einem Mangangehalte von 4,85 Proc. Normal- und Probesubstanz waren aus den feinen Bohrspänen einer Flosse erhalten. 1. Versuch. Normal- und Probelösung waren gleich grün mit Bezug auf die Nüance der Farbe, jedoch ungleich mit Bezug auf die Intensität der Färbung. Nachdem durch entsprechende Wasserzugabe der gleiche Farbenton erhalten wurde, waren in der einen Proberöhre 5 Kubikcentim., in der andern 8 Kubikcentim. Flüssigkeit. Es wäre also das Ergebniss der Probe, dass der Mangangehalt des Proberoheisens zu dem des Normalroheisens sich verhält wie 5 : 8, während thatsächlich in beiden der Mangangehalt gleich ist. 2. Versuch. Die Normalflüssigkeit ist dunkelgrün, während die Probeflüssigkeit graugrün erscheint. Ein Vergleichen der Farben ist nicht möglich. Es wurde nun nach der Gebrauchsanweisung „die grüne Lösung in eine rothe verwandelt“, hierbei aber gleichfalls nichts erreicht, indem auch hier eine Verschiedenheit in der Farbennüance auftrat. — b) Krainerisches Spiegeleisen mit einem Mangangehalt von 8,2 Proc. 1. Versuch. Die Flüssigkeiten waren beide dunkelgrün, jedoch wegen verschiedener Nüancirung abermals nicht vergleichbar, ebenso wenig wie die rothen. 2. Versuch. Derselbe gab ein ganz ähnliches Resultat, sowie eine Reihe von weiteren. Entweder war die Farbennüance verschieden, oder wenn diese stimmte, war wieder die Intensität der Färbung verschieden, so zwar, dass der Mangangehalt in einer und derselben Substanz gleich um den vierten bis halben Theil auf oder ab variirte und ein halber Kubikcentim. mehr oder weniger, besonders bei weniger intensiv gefärbten Flüssigkeiten, eine kaum merkbare Veränderung hervorbrachte, während doch der Erfinder dieser Probe Resultate bekam, die nur um Hunderttheile eines Procentes mit den auf gewichtsanalytischem Wege erhaltenen variirten. Da Verf. bei einer Reihe von Versuchen, bei denen Probe- und Normalsubstanz ganz dieselben waren, nur ganz einzelne Mal absolut gleichgefärbte Flüssigkeiten erhielt, so glaubte er es füglich unterlassen zu können, auch noch Versuche mit verschiedenen Probe- und Normalkörpern zu unternehmen.

Spiegeleisenanalysen. [2]) — Die nach New-York eingeführten besten deutschen Spiegeleisensorten enthielten

	1868.		1869.		1873.	
Eisen	85,570	84,455	84,122	84,869	—	—
Mangan	9,142	10,625	10,568	10,223	11,130	10,22
Kupfer	0,032	0,034	0,036	0,031	0,279	0,20
Kobalt und Nickel .	0,005	0,005	0,004	0,002	—	—

1) M. Koppmayer, Dingl. Journ. CCXI p. 133; Polyt. Centralbl. 1874 p. 395; Chem. Centralbl. 1874 p. 138.

2) Engin. und Min. Journ. 1874 VII Nr. 9; Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 p. 166.

	1868.		1869.		1878.	
Silicium	0,068	0,368	0,286	0,384	—	—
Kohlenstoff . . .	5,048	4,304	4,907	4,461	—	—
Schwefel . . .	—	0,002	—	0,001	—	—
Phosphor . . .	0,037	0,044	0,014	0,027	0,039	0,06
Aluminium . . .	0,082	0,045	0,032	0,012	—	—
Calcium	0,015	0,016	0,021	—	—	—

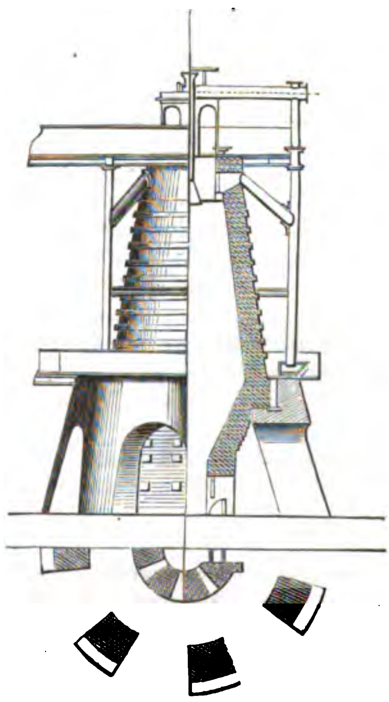
II. *Schmelzvorrichtungen, Fabrikation und Eigenschaften des Roheisens.*

Die **Hohöfen der gewöhnlichen Construktion** bieten bekanntlich viele Uebelstände dar. Zu denselben gehört besonders, dass man, während der Ofen im Gange ist, keine Reparatur an demselben vornehmen

Fig. 4.



Fig. 5.



kann, da die verschiedenen Theile des Ofens dann unzugänglich sind, dass der Kernschacht und die Rast sich durch partielle Schmelzung wegen der hohen Temperatur rasch abnutzen, und dass man behufs einer Erneuerung des Gestelles und der Rast, — welche Operation jedes Mal eine mehr oder

weniger bedeutende Beschädigung des Schachtes bedingt —, den Ofen jedes Mal ausblasen muss.

In der Absicht, diese Mängel zu beseitigen, hat F. Büttgenbach [1]) (Director des Eisenhüttenwerkes in Neuss bei Düsseldorf) [2]), eine neue Construktionsweise der Hohöfen erfunden und ein nach seinem System construirter Hohofen ist seit dem Jahre 1865 auf dem genannten Hüttenwerk in Betrieb und liefert sehr gute Resultate. Auch an anderen Orten Deutschlands, sowie in Frankreich und Oesterreich sind in ziemlich grosser Anzahl Hohöfen nach dem Büttgenbach'schen System erbaut worden. Man kann daher behaupten, dass dieses System die Versuchsperiode überstanden und sich als brauchbar erwiesen hat.

Fig. 4 ist ein Aufriss des Hohofen-Modelles, welches Büttgenbach in Wien ausgestellt hatte. [3]) Dasselbe weicht von der ursprünglichen Construktion, welche Fig. 5 im Durchschnitt darstellt, in den Details etwas ab.

Wie man aus den Abbildungen (Fig. 4 bis 7) sieht, lässt sich bei dem Büttgenbach'schen System folgende Grundidee deutlich erkennen:

Fig. 6.

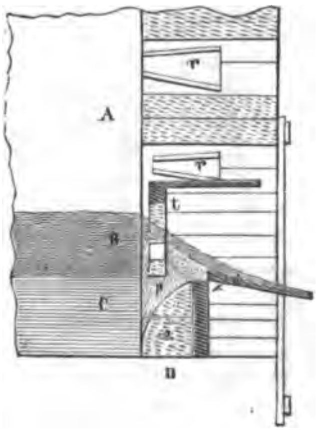
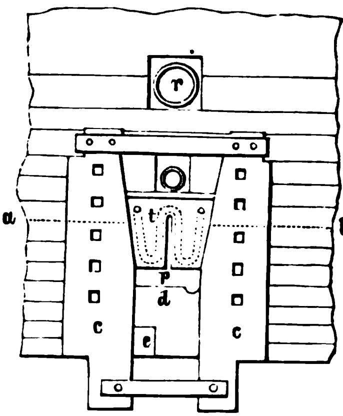


Fig. 7.



a) Das Rauhmauerwerk ist vollständig unabhängig vom eigentlichen Hohofen. Jeder Ziegelkranz des Gestelles, der Rast und des Schachtes ist leicht zugänglich und vollkommen frei von jeder Armatur, mit Ausnahme eines kleinen Theiles von 3 bis 4 Fuss Höhe am weitesten Durchmesser des Hohofens. Es sind also die oberen Partien vollständig bloss gelegt und im Bedürfnissfalle selbst während des Betriebes des Hohofens leicht zugänglich.

---

1) F. Büttgenbach, Polyt. Centralbl. 1873 p. 1404; 1874 p. 110.
2) Vergl. Jahresbericht 1871 p. 17.
3) Vergl. Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873; Braunschweig 1874 Bd. I. p. 57.

Dieser Umstand bedingt die Dauerhaftigkeit des Hohofen; denn im Falle des Bedarfes kann irgend ein beschädigter Theil, selbst während der Thätigkeit des Ofens, leicht reparirt werden.

b) Die innere Seite des Schachtes und des oberen Theiles der Rast wird durch die Atmosphäre, welche überall Zutritt hat, gekühlt, und diese Theile bleiben daher in ihrer normalen Form, erleiden keine Abnutzung, werden in keiner Weise überhitzt und auf diese Weise fortwährend im *status quo* erhalten, weil in dieser Höhe niemals ein Schmelzen des Materials eintritt.

c) Das Gestell und der untere Theil der Rast, welche beiden Theile durch den Einfluss der schmelzenden Beschickung nach einer gewissen Zeit schadhaft werden, können ohne jedwede Schwierigkeit, selbst während der Ofen im Gange ist, erneuert werden, so dass keinerlei Abdämmung erforderlich, oder gar das Ausblasen des Ofens nöthig ist, so lange die Wände nicht ihrer ganzen Ausdehnung nach zerstört sind. Wenn jedoch das Ausblasen zu irgend einer Zeit dennoch nöthig werden sollte, so kann man das Gestell und die Rast erneuern, ohne das Schachtmauerwerk zu beschädigen.

d) Indem jeder Ziegel während des Betriebes des Hohofens zugänglich ist, und der Schmelzprozess im Innern sich mit Leichtigkeit controliren lässt, kann man Abschmelzungen durch äusserliche Abkühlung des Mauerwerkes mit Wasser an den gefährdeten Stellen oder durch eingesetzte Wasserformen, die bis an den Innenraum des Mauerwerkes reichen und mittels Wassercirculation gekühlt werden, paralysiren und aufhalten.

e) Die Benutzung der Gichtgase kann so eingerichtet werden, dass sie die vortheilhaftesten Resultate liefert. Die Säulen, welche die Platform der Gicht tragen, bilden die Gasleitungsröhren und münden in Blechkästen, welche auf das Rauhmauerwerk, so weit dasselbe reicht, aufgesetzt sind. Diese Kästen sind auf einer Seite offen, so dass sie, wenn sie mit Wasser bis zu einer gewissen Höhe gefüllt sind, einen gasdichten Abschluss bilden. Das Gichtgas tritt in diese Kästen, und während es durch dieselben geleitet wird, kommt es mit einer grossen Wasserfläche in Berührung, auf welcher es den Gichtstaub absetzt, und ein grosser Theil des in dem Gase enthaltenen Wasserdampfes condensirt wird. Das Gas erreicht somit seine Bestimmungsorte in einem sehr gereinigten Zustande und kann dort die besten Resultate liefern. Die Einrichtung der Wasserkästen gestattet die Entfernung des Gichtstaubes während der Arbeit, und selbst im Falle einer Explosion paralysirt die durch die Wassersäule von 5 oder 6 Millim. gebildete Fläche wie ein grosses Sicherheitsventil jeden nachtheiligen Einfluss. Thatsache ist es, dass wir, statt Explosionen zu fürchten, sie vielmehr von Zeit zu Zeit herbei wünschen, indem sie dazu dienen, den etwa in den Gasleitungsröhren haften gebliebenen Gichtstaub zu entfernen. Ueberdies hat man bei dieser Anordnung noch den Vortheil, dass diese Reinigungs-Apparate an einer solchen Partie des Ofens angebracht sind, wo sie in keiner Weise den Betriebsverkehr zu hindern vermögen.

f) Indem die vorerwähnten Gasabzugsröhren die Platform der Gicht tragen, machen sie dieselbe vollständig unabhängig vom eigentlichen Hohofenschacht, und dies ohne jede weitere Geldauslage.

Beim Beginn des Baues sprachen Viele das Bedenken aus, dass die bei diesem Hohofen der Abkühlung ausgesetzten Theile eine Vergrösserung des Bedarfs an Brennstoff bedingen würden. Aber die Erfahrung hat im Gegentheile gezeigt, dass Hohöfen, in welchen das Schachtmauerwerk sich in unmittelbarer Berührung mit der Atmosphäre befindet, weniger Brennstoff brauchen, als solche, welche durch ein starkes Rauhmauerwerk oder auf irgend eine Weise durch ein zweites Mauerwerk und Eisenumhüllung geschützt sind, und die Ansicht, welche ich gleich zu Anfang hierüber ausdrückte, erklärt diese Resultate. Denn factisch sollte ein Hohofen in seinem unteren Theile einen Schmelztiegel darstellen, und es ist wohl bekannt, dass alle möglichen Mittel in Anwendung gebracht werden, um gerade die Wände dieses Theiles des Baues abzukühlen. Die Rast ist eine Art Retorte, in welcher das Erz durch die Berührung mit dem Brennstoffe reducirt wird, und der Schacht repräsentirt gleichsam den Hals der Retorte, in welchem das Erz durch den Einfluss einer mässigen Hitze unter Berührung mit den reducirenden Gasen vorbereitet wird. Wenn das Erz im Schachttheile einen schwammigen Zustand annimmt und in diesem Zustande ohne weitere Zusammensinterung verharrt, so ist es doch offenbar klar, dass der Effect, welchen das Gas hervorbringt, bei weitem grösser sein, und dass das Erz in der Zone der Rast und des Gestelles im Zustande einer viel besseren Vorbereitung anlangen muss, als wenn die Hitze des Schachtes es theilweise in Schlacken verwandelt, so dass das reducirende Gas aufsteigen muss, ohne auf solches Erz, mit Ausnahme der Oberfläche, einwirken zu können. Ein auf diese Weise besser vorbereitetes Erz muss also natürlicher Weise zu seiner vollständigen Reduktion mit einer geringeren Brennstoffmenge ausreichen. Ueberdies, wenn sich im Schachtraume Schlacke bildet, wird dieselbe an den Wänden haften bleiben und Auswüchse bilden, welche den gehörigen Gang des Hohofens hindern werden. Wenn dagegen das Erz mit Gleichmässigkeit sinkt, so wird auch der Schmelzprocess erleichtert, und dadurch eine weitere Ersparniss an Brennstoff erzielt werden. Die Richtigkeit dieser Behauptungen wurde durch eine achtjährige Erfahrung auf des Verf.'s Werken vollständig bestätigt. Ansätze im Schachte wurden niemals bemerkt, und das Brennstofferforderniss des nach dem neuen Systeme erbauten Hohofens war unter sonst gleichen Umständen immer um 10 bis 15 Proc. geringer. Mit guten Koks wurde ausgezeichnetes Giesserei-Roheisen Nr. 1 erzeugt, und zwar aus 35procentigen Erzen mit einem Brennstoffaufwande von 11 Th. Koks auf 10 Th. Roheisen und bei einer Temperatur des Gebläsewindes von 30° C., während im Falle der Erzeugung von Weisseisen für 1 Th. Roheisen 1 Th. Koks erforderlich war. Was die Befürchtung einer übermässigen Abkühlung in kalten Jahreszeiten betrifft, so hat dieselbe durch die nachfolgenden Thatsachen ihre vollständige Widerlegung erfahren. Der Hohofen auf dem Neusser Werke hat mehr als ein Mal plötzlich für mehrere Wochen gedämmt werden müssen, in Folge von Ursachen, welche ausserhalb des Betriebes lagen. Drei dieser Abdämmungen traten ein während des deutsch-französischen Krieges im Jahre 1870—1871 in Folge von Brennstoffmangel, und keinerlei Vorbereitungsarbeiten wurden vor diesen Abdämmungen gemacht. Sie dauerten von drei

bis zehn Wochen. Ich habe den Hohofen während keiner dieser Abdämmungs-Perioden berührt, und die längste derselben erfolgte in einer Zeit, wo das Thermometer 10 bis 14° C. zeigte, und trotzdem arbeitete der Hohofen nach seiner Ingangsetzung sofort wieder mit der überraschendsten Regelmässigkeit. Im letzten Falle jedoch war der Verf. genöthigt, wegen des Anschwellens des Bodensteines die Windformen zu erhöhen. Im Uebrigen sei auf die Originalbeschreibung verwiesen.

Bezüglich des Dämpfen's, des An- und Ausblasen's der Hohöfen empfiehlt Büttgenbach,[1]) um Ansätze im Herde zu beseitigen, die Hälfte der Erzgicht oder dieselbe ganz durch gaare glasige oder steinige Hohofenschlacke zu ersetzen, indem durch das übliche Abbrechen an Satz leicht Oberfeuer entsteht. — Das Dämpfen des Ofens geschieht zweckmässig in folgender Weise: Ersetzung von $^1/_3$ Erz in den letzten 5 Gichten durch gaare, nicht zu basische Hohofenschlacke, Setzen von 4—5 Schlackengichten ohne Erz, dann einer Anzahl Koksgichten ohne Zuschlag, dann Füllungen von Koks mit Schlacke und etwas Kalk für die Koksasche, weitere Füllungen von Schlacke mit steigendem Erzsatz und hiermit Vollhalten des Ofens, bis die letzten metallgebenden Gichten eingerückt sind und die Schmelzung der darauf folgenden Schlackengichten stattgefunden hat, Verstopfung aller Zugänge unten zum Heerd, Aufstampfen einer Decke von Lehm oder feuchtem Schlackenstaub auf die Säule im Ofenschacht, 2—3 Fuss dick, zur Hinderung des Zuges. Während des Stillstandes von Zeit zu Zeit Oeffnen des Abstich- und Schlackenloches zum Zulassen von Luft, damit die Koks in Brand bleiben. Beim Wiederanblasen Entfernung der Decke, vorsichtiges Aufgeben einer Anzahl Gichten purer Schlacke, dann Erz und Schlacke, bis der Ofen wieder gefüllt ist (die Füllungen werden nicht eingestürzt, sondern mit Körben eingelassen), Oeffnen der Formen und Brust, Ausräumen des Gestelles, wenn die Koks darin nicht bald zünden, worauf alsbald feurige Koks erscheinen und man wie beim ersten Anblasen verfährt. Auf diese Weise lässt sich der Ofen an 6 Monate dämpfen, ohne ihn ausblasen zu müssen. — Das Ausblasen eines Ofens erfordert nachstehende Manipulationen: Reduktion der letzten 20—30 Gichten bei constantem Kokssatz auf $^2/_3$ bis $^1/_2$ des Erzgewichtes und Ersetzung durch Hohofenschlacken; Setzen von mehreren Schlackengichten ohne Erz mit etwas Kalkstein, dann 50—100 Ctr. Koks ohne Schlacke, dann Vollfüllen des Ofens mit etwa 10 Pfd. schweren Kalksteinstücken; Ausräumen der Schlacken aus dem Herde nach abgestochenem Eisen, Abstellen des Gebläses, sobald die letzte sehr basische Schlacke, welche nicht mehr fliesst, vor den Formen erscheint, Ausziehen aller Formen, ruhiges Stehenlassen des Ofens während einiger Zeit, dann Aufbrechen der Brust, Ausräumen der zerfallenen sehr basischen Schlacke und Ausziehen der theilweise gebrannten Kalksteine. Bei diesem Verfahren bleibt der Ofenschacht unversehrt und der Herd frei von Bodenansätzen.

---

1) Büttgenbach, Deutscher Engineering 1874 p. 218 und 249; Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 p. 229.

W. Acheson[1]) theilt seine Beobachtungen und Erfahrungen über Hohofenexplosionen mit. Derartige Explosionen durch Gas verursacht sind so allgemein geworden, dass sie bei den Hohofenbesitzern beständige Befürchtungen erregen, und das können sie auch wirklich; denn wenn schon die Zerstörung des Eigenthums unangenehm ist, so kommen dazu noch häufig Verluste von Menschenleben. Die hohe Temperatur im Herde der nach neuer Methode eingerichteten grossen Hohöfen, die grosse Quantität des darin enthaltenen geschmolzenen Gutes und die gesteigerte Höhe der Schächte sind Gründe für die erhöhte Neigung zu Gas-Explosionen, und die grossen Röhren zur Leitung der heissen Luft vom Reservoir zu den Düsen, von 15 bis 24 Zoll im Durchmesser, geben dem Gase noch mehr Gelegenheit, seinen Weg rückwärts vom Hohofen zu dem Luftbehälter oder zum Maschinenraum zu finden, wo die Explosion gewöhnlich vor sich geht, obgleich sie auch in einigen Fällen, von dem heissen Winde erzeugt, herbeigeführt wurde. Jeder Hohofenbesitzer weiss, was die Veranlassung zu diesen Explosionen ist (nämlich Wasser im Hohofenherde), und so sollten sie auch alle wissen, wie sie sich gegen solche Unglücksfälle schützen können. Es giebt drei einfache Regeln, bei deren genauer Beobachtung in 100 Fällen, wo Wasser in den Herd kommt, 99 Mal die Gefahr verhütet werden wird: α) Man sehe auf gute Aufseher. β) Man richte ein geeignetes Luft-Ventil vor, welches sich in der Heiss-Luftröhre mit Leichtigkeit bewegen lässt und zwar nahezu da, wo die Röhren, welche den heissen Luftstrom zu den Düsen leiten, abzweigen. Das schnell zu schliessende Ventil muss, so viel als möglich, besonders nahe dem Punkte angebracht sein, wo der beständige Luftstrom aufhört, wodurch der Rückschlag des Gases durch die Gebläseröhre verhütet wird; oder es muss jede Düse mit einem solchen Ventil versehen werden. Das Beobachtungsloch, durch welches man in die Düse sehen kann, sei stets gut geputzt und werde geöffnet, sobald das Gebläse abgestellt ist. Der geeignetste und sicherste Weg ist, das Späheloch zu öffnen, ehe das Gebläse zu wirken aufhört; dann schliesse man das Luftventil und alles im Hohofenherde eingeschlossene Gas wird frei durch das Späheloch austreten. γ) Wo eine geschlossene Gicht in Anwendung steht, sehe man immer nach, dass der Gichtdeckel geöffnet wird, wenn das Gebläse abgestellt ist, und lasse die Gicht offen, bis der Betrieb des Gebläses wiederum beginnt. Um in dieser Beziehung recht sicher zu sein, muss eine kleine Glocke auf der Gicht angebracht werden, und zwar mit einem Drahte versehen, der nach unten an der Front des Gewölbes gezogen werden kann, so dass der Aufseher dem Aufgeber ein Zeichen zu geben im Stande ist, wenn die Gicht geöffnet werden muss, zu derselben Zeit, wo der Maschinenwärter das Zeichen giebt, das Gebläse in Stillstand zu versetzen, oder, wenn es auch nur auf kurze Zeit abgestellt ist. Im Falle eine offene Gicht besteht, ist diese 3. Maassregel unnöthig.

Was Verf. hier als einfache Maassregel hinstellt, ist leicht zu befolgen und wird keine besondere Verausgabung veranlassen, mit Ausnahme der Ein-

---

1) W. Acheson, Engin. and Min. Journal 1874 XVII. Nr. 7; Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 p. 178.

richtung eines Ventils. Es giebt zahlreiche Oefen, die mit allen diesen Vorsichtsmaassregeln nicht versorgt sind und die keine Mittel haben, die Heiss-Luftröhre zu verschliessen; auch werden die Eigenthümer dieser Oefen vielleicht die Nothwendigkeit dieser Einrichtungen nicht früher anerkennen, bis sie in dieser Hinsicht eine unangenehme Erfahrung gemacht haben.

Zur Frage der rationellen Gasverbrennung giebt Ch. Boutmy[1]) Beiträge. Die Benutzung der Hohofengase wird täglich ein wichtigeres Element bei der Roheisenerzeugung. Die Whitwell-Apparate, welche die praktische Grenze in der Lufterwärmung erreicht zu haben scheinen, brauchen sehr grosse Gasmengen und deren Effect wird um so wirksamer, je grösser die Zahl der Apparate, die man reichlich speisen kann. Doch darf man die für Gebläse und andere Maschinen nöthige Dampf-Erzeugung nicht übersehen, welche den Hohofengasen ebenfalls anheimfällt. Wenn der Nutzeffect der Gase aber bei der Warmwinderzeugung vielleicht grösser ist, als bei der Dampferzeugung, dann ist es wichtig, möglichst wenig Gase unter den Kesseln zu verbrennen und dadurch die Wärmeeinheiten, die sie entwickeln können, möglichst vollständig zu benützen.

Nach Ansicht des Verf's. erfolgt vollständige Verbrennung eines Gasgemenges in beabsichtigtem Verhältniss nur unter der Bedingung, dass dasselbe auf die nothwendige Temperatur gebracht und auf derselben erhalten werde, damit die Gase sich mit einander verbinden. Eine begonnene Verbrennung hört auf, sobald man das entzündete Gemenge genügend abkühlt. Diese beiden Behauptungen leite ich her von dem so bekannten Beispiel, wenn man ein Metallblech über eine Flamme hält; diese verlischt, während die Gase über dem Blech wieder zu entzünden sind, wenn man sie mit einem glühenden Körper berührt. Das Blech ist ein kalter Körper, welcher eine ununterbrochene Verbrennung hindert. Die Analysen der aus den Essen entweichenden Gase zeigen, dass dieselben selbst bei 400° C. noch eine bedeutende Menge brennbarer Gase enthalten, gemischt mit einem Luftquantum, das zu ihrer Verbrennung mehrfach genügte, wenn sie sich in einem hinreichend warmen Zustande befänden.

Hiernach ist man zu schliessen berechtigt: 1) dass eine Temperatur von 400° C. ungenügend ist, um die Verbindung des Kohlenoxyds und der Kohlenwasserstoffgase mit der Luft zu gestatten; 2) dass die Kessel, deren Temperatur wenig 155° C. übersteigt, auf die entzündeten Gase, die unter ihnen wegstreichen, denselben Effect ausüben, wie ein Metallblech, und dass deren ganze Oberfläche, in Berührung mit der Flamme, dieselbe theilweise auslöscht und zwar in einer Weise, als ob sie sich in einer Art Hülle befände, bestehend aus einem Gasgemenge, welches aus Mangel an genügender Temperatur nicht brennt; dieses Gemenge, wiewohl von vollkommen brennbarer Zusammensetzung, entweicht dennoch zum Schornstein, ohne irgend welchen Nutzen leisten zu können. Wie gering man den Zug auch annehmen mag, unter 8 Met. pr. Sec. kann er nicht betragen; diese Hülle, durch den Con-

---

1) Ch. Boutmy, Revue universelle 1873 XXXIV. p. 215; Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 p. 228.

tact mit den Kesseln ausgelöscht, repräsentirt hiernach eine sehr bedeutende Menge von Brenngasen, die durch die Esse verloren gehen. Um diesen Verlust zu vermeiden, müsste man die Gase in einem besonderen Raum verbrennen, wo sie die zur vollständigen Verbrennung erforderliche Temperatur stets fänden; man müsste nur die Verbrennungsprodukte unter die Kessel leiten, die bei ihrer Ankunft die erzeugte Gesammtwärme mitbrächten.

Obschon Verf. hier keine Construktionsangaben über diese Verbrennungsräume machen kann, die in jedem Fall besonders anzulegen wären, so glaubt er doch erwähnen zu können, dass das calorische Vermögen der Ziegelsteine mindestens doppelt so gross ist, wie ihr Ausströmungsvermögen und dass, wenn ein Körper nach Newton einer constanten Wärmequelle ausgesetzt wird, seine Temperatur sich nicht unendlich erhöht, weil die Wärmemenge, die er in gleichen Zeiten erhält, immer dieselbe ist, während die, welche er verliert, mit dem Ueberschuss seiner Wärme über seine gewöhnliche Mittelwärme wächst. Folglich werden, wenn man die Gase in einem mit Ziegeln erfüllten Raum verbrennt, diese genau die Temperatur annehmen, welche die Gase erzeugen können, was ihre vollkommene Verbrennung beweist, und die Verbrennungsprodukte werden diesen Raum verlassen, indem sie ihre ganze Wärme mitnehmen. Man muss also sehr geringe Zuggeschwindigkeit und sehr weite Kanäle haben, welche den Gasen gestatten, sich möglichst lange unter den Kesseln aufzuhalten; denn je nachdem die Gase ihre Wärme an die Kessel abgeben, fallen sie in die niederen Räume herab und werden von den heissen Gasen ersetzt.

Zu dem vielfach, aber keineswegs noch erschöpfend besprochenen Thema über die Anwendung von Hohofenschlacken[1]) liefert auch J. J. Bodmer (in London) Beiträge.

F. Büttgenbach[2]) empfiehlt zur Construktion der Wasserformen für Hohöfen die Phosphorbronze angelegentlich.

G. Ringel[3]) theilt seine Ansichten mit über die Grösse der Hohofengichten. In einer frühern Arbeit hat der Verf. durch Zahlen nachgewiesen, dass kleinere Gichten vortheilhafter sind als grosse. Unter sonst gleichen Umständen, namentlich bei derselben Produktion, würde in einem gegebenen Falle eine kleine Gicht um drei Stunden länger im Ofen bleiben, als eine grosse, also der reducirenden Wirkung der Gase länger ausgesetzt sein, während der Wechsel der Gichten vor den Formen ein über doppelt rascherer ist, wodurch die Temperatur der über der Schmelzzone liegenden Kohlungs- und Reduktionszone verringert wird, was für eine vollkommenere Vorbereitung zweckmässig. Ausserdem haben kleinere Gichten noch folgende Vortheile: a) durch die absolut geringere Höhe der Erzsäulen wird die Wirkung des reducirenden aufsteigenden Gasstromes eine intensivere, als bei

---

1) Jahresbericht 1872 p. 34; 1873 p. 19 und 519.

2) F. Büttgenbach, Engineering 1873 Febr. p. 89; Polyt. Centralbl. 1874 p. 44.

3) G. Ringel, Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 Nr. 7 p. 62; Chem. Centralbl. 1874 p. 150.

vergrössertem Volum der Erzsäule. b) Beim raschen Wechsel der Gichten und der dadurch verringerten Temperaturentwickelung in den oberen Ofenzonen wird ein Hängenbleiben der Gichten durch Anschmelzen von Gewölben an der Rast verhindert. c) Die Ausnutzung des Brennmaterials ist eine vollständigere, indem durch grössere Vertheilung derselben dem Gebläsewinde mehr Oberfläche dargeboten wird. d) Durch die innigere Mengung des Brennstoffes mit der Beschickung kommen die in der Brennstoffasche enthaltenen schädlichen Bestandtheile rasch mit solchen Stoffen in Berührung, die deren ungünstigen Einfluss auf das Produkt aufheben sollen. e) Da der raschere Gichtwechsel das Aufsteigen der höheren Temperatur in die über der Schmelzzone gelegenen Ofenpartien verhindert, so wird auch der schädliche Einfluss des aus dem Brennstoff entweichenden Schwefels dadurch vermindert, dass derselbe beim Passiren der oberen Erzschichten schon hinreichend gekohltes Eisen trifft und somit nur in gewissem Grade entkohlen kann, ohne vollständig den Kohlenstoff zu substituiren, wie dies bei schwach gekohltem Eisen möglich wäre. f) Bei verminderter Temperatur des oberen Gestelles wird der Reduktion des Siliciums entgegengewirkt. In der Wahl der grossen Gichten, insbesondere der Brennmaterialgichten liegt ein Cardinalfehler, welcher trotz der angeblich werthvollen Vergrösserung der Hitze des Ofens bei grossen Brennmaterialchargen gerade deshalb den meisten Einfluss auf die Erzielung ungenügender Resultate hat. Wählt man im Allgemeinen die Gichtsätze für Koks, wie sie ein rationeller Hohofenbetrieb in der Praxis vielfach gegeben hat, zu 17—20 Ctr., so kann man sich leicht überzeugen, dass die Resultate bei Weitem entsprechendere sind, als jene, welche bei Koksgichten von doppelt so grossem Gewichte erhalten werden. Häufig wählt man zur Basis der Berechnung des Volumens der Brennmaterialgicht den weitesten Querschnitt des Ofens, d. i. den Kohlensack, und verlangt, dass die Höhe der Brennstoffgicht im Kohlensack nach deren Ausbreitung auf diesen Querschnitt noch so gross sei (nach einigen Metallurgen noch immer ca. 4 Zoll hoch), dass ein Durchrollen der nächsten Erzgichten vermieden werde, wodurch in den unteren Partien Alles zu sehr untereinander käme. Es giebt diese Bestimmung der Grösse der Brennmaterialgicht nach dem Querschnitte des Kohlensackes ein um so unsicheres Resultat, als die verschiedene Dichtigkeit der Koks niemals ein Aufgeben nach dem Volum gestattet, sondern stets nach dem Gewicht. Das Aufgeben nach Volumen des Brennmateriales ist, obgleich noch hier und da gebräuchlich, doch absolut verwerflich. Wie bereits bemerkt, wirken kleinere Gichten auf eine höhere Kohlung des Eisens und dadurch auf eine schwierigere Aufnahme von Schwefel aus der Brennmaterialasche hin. In ähnlicher Weise wirken Kalkzuschläge, sie machen die Beschickung strengflüssiger, verlangsamen den Niedergang der Gichten, die Kohlung wird höher und die Schwefelaufnahme abseiten des Roheisens geringer. Eine solche höhere Kohlung muss namentlich bei schwefelreicherem Brennmaterial angestrebt werden, da erfahrungsmässig um so mehr Schwefel aus der Brennmaterialasche vor der Form vom Eisen aufgenommen wird, je weniger Kohlenstoff dasselbe enthält.

Bell[1]) bespricht den Brennmaterialverbrauch in englischen Eisenhohöfen. — Es werden per Tonne erzeugtes Roheisen Steinkohlen verbraucht in

Northumberland	2 Ton.	16 Ctr.
Durham	2 „	7 „
North-Yorkshire	2 „	5 „
West-Yorkshire	3 „	0 „
Derbyshire	2 „	18 „
Lancashire	1 „	15 „
Cumberland	2 „	9 „
Shropshire	3 „	0 „
North-Stafford	2 „	19 „
South-Stafford	2 „	16 „
Northampton	3 „	2 „
Lincolnshire	2 „	18 „
Gloucester	2 „	17 „
Somerset	2 „	8 „
North Wales. Denbigh	2 „	14 „
„ „ Flintshire	3 „	9 „
South Wales, Anthracit	2 „	16 „
„ „ Gaskohle	2 „	11 „
Brecknock	3 „	2 „
Schottland	2 „	19 „

Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich, dass die rothen Hämatite von Lancashire wegen ihres grossen Eisengehaltes den wenigsten Brennstoff erfordern, auch die Cumberlanderze ähnlicher Qualität in einem nahezu eben so günstigen Verhältnisse stehen, wie die Hämatite und andere Erze von Somersetshire. Die Verarbeitung der gewöhnlichen Thoneisensteine von Durham und Cleveland zeigt die besten Resultate im Vergleich mit analogen Erzgattungen anderer Distrikte, wonach das Brennmaterial nicht überall auf gleich vortheilhafte Weise angewandt wird. So braucht man z. B. in Northamptonshire bei 40 procentigen Erzen nahezu 3 Ton. Kohle, welche aus einer Entfernung von 80 Meilen zugeführt werden muss. In 6 Distrikten beträgt die für 1 Ton. Roheisen erforderliche Kohlenmenge etwas weniger als 46 Ctr., in anderen Distrikten 54—62 Ctr.

Zur Frage der Verhüttung der Eisenerze mit Braunkohle lieferte R. von Reichenbach[2]) (in Wien) sehr beachtenswerthe Beiträge.

H. Larkin, A. Leighton und W. White[3]) liessen sich ein Verfahren der Roheisengewinnung (in England) patentiren. Nach der Patentbeschreibung wird auf die folgenden zwei Punkte geachtet: a) die Menge der dem Erze zuzusetzenden Kohle ist genau äquivalent dem Sauerstoffe des Erzes. b) Die Hitze sei nur so hoch, als eben für die Reduktion erforderlich, nicht aber, dass das reducirte Material in Fluss gerathe.

Die Menge des Sauerstoffes wird durch Glühen einer Probe des Erzes in einem Strome von Wasserstoffgas bestimmt.

---

1) Bell, Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 p. 110.

2) R. von Reichenbach, Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 p. 213 und 249.

3) H. Larkin, A. Leighton und W. White, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 829.

E. H. Morton[1]) theilt seine Meinung mit über den Zustand des Siliciums im Roheisen. Er schliesst aus seinen Versuchen, dass das Silicium im Roheisen im Zustande einer chemischen Verbindung und nicht einer mechanischen Beimengung enthalten ist.

Ch. Wood[2]) ersann eine Methode, das Roheisen zu granuliren. Der Genannte wendet die im vorigen Jahresbericht[3]) erwähnte, zum Ablöschen und Granuliren der Hohofenschlacke bestimmte Maschine auch zum Granuliren des Roheisens an. Der Vortheil, welchen das Granuliren desselben darbietet, besteht darin, dass es in dieser Form eine rasche Schmelzung im Puddelofen gestattet. Dieses Verfahren wird voraussichtlich die Kupolöfen zur Beschickung des Danks'schen Puddelofens mit geschmolzenem Metall entbehrlich machen. Kürzlich wurde ein Versuch, das Roheisen zu granuliren, und den Danks'schen Puddelofen mit granulirtem Roheisen, statt mit den gewöhnlichen Masseln, zu beschicken, auf den Tees-Eisenwerken unter der Leitung des Ingenieurs E. Crowe mit entschiedenem Erfolg ausgeführt. Die Procedur, welche nach der seitherigen Methode $1^1/_2$ Stunden in Anspruch nimmt, war in 40 Minuten abgemacht. Die Luppe wurde von Neuem erhitzt und in eine 70 Fuss lange Winkeleisenstange gewalzt, ohne dass sich beim Zurichten der Kanten eine Spur von Härte herausstellte. Bei näherer Untersuchung zeigte sich ein schön faseriges, durchaus homogenes Gefüge, wie bei dem besten Kesseleisen. Beim Granuliren des Roheisens leitet man dasselbe, so wie es aus dem Hohofen fliesst, in das in der Maschine befindliche Wasser und entleert es nachher in granulirter Form in die bereit stehenden Waggons.

E. Schott[4]) ermittelte die relativen Schmelzpunkte verschiedener Eisensorten. Er schlägt zu dem Ende vor, in eine abgemessene Wassermenge (z. B. 48 Kil.) von bestimmter Temperatur eine dem Hohofen oder Kupolofen entnommene nicht zu grosse Menge geschmolzenen Eisens zu bringen, rasch umzurühren, die Temperatur des Wassers zu messen, letzteres abzugiessen und das Gewicht des benutzten Eisens zu bestimmen. Bezeichnet man bei zwei Versuchen mit D und d die Wassermengen, mit C und c die Eisenmengen, mit W und w die Wärmemengen und mit B und b den Temperaturunterschied des Wassers, so ist

$$W : w = \frac{BD}{C} : \frac{bd}{c} \text{ oder, da } D = d = 48 \text{ Kil.,}$$

$$W : w = \frac{B}{C} : \frac{b}{c} = Bc : bC, \text{ also } w = \frac{WbC}{Bc}$$

Hat man z. B. für C 1,9 Kil. und für B 9° R. gefunden, so würde, W = 1080° R. gesetzt, eine Probe, die nur 0,8 Kil. = c gebraucht hat, um die Temperatur

1) E. H. Morton, Chem. News 1874 XXIX Nr. 745 p. 107; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1873 p. 1475; Chem. Centralbl. 1874 p. 291.

2) Ch. Wood, Jron 1873 Aug. p. 240; Polyt. Centralbl. 1873 p. 1368.

3) Jahresbericht 1873 p. 24.

4) E. Schott, Deutsche Industriezeit. 1873 p. 465; Polyt. Centralbl. 1873 p. 1555; Chem. Centralbl. 1874 p. 32.

des Wassers um $4^0 = b$ zu steigern, eine um 60^0 R. höhere Temperatur besessen haben. Dieses Verfahren, zur genauen Feststellung der Schmelztemperaturen ungeeignet, giebt doch die Temperaturunterschiede von flüssigen Eisensorten relativ nährungsweise dann an, wenn das flüssige Eisen in einem gewissen Stadium seines Verhaltens, beim Eintritte regelmässiger Bewegungen auf der Oberfläche, ins Wasser gegossen wird. Es scheinen nämlich die regelmässigen Bewegungen genau mit der Temperatur des wirklichen Schmelzpunktes übereinzustimmen, wenigstens lässt sich beobachten, dass bei höherem Schmelzpunkte der Verlauf der in gewissen Momenten der Temperatur und in ganz bestimmter Reihenfolge beginnenden regelmässigen Bewegungen längere Zeit in Anspruch nimmt als bei niedrigeren, was ohne Zweifel mit der Temperatur im Zusammenhange stehen muss.

A. Ledebur[1]) (in Gröditz) bespricht die Entwickelung von Gasen aus geschmolzenem Roheisen. Die von L. Troost und P. Hautefeuille[2]) über die Auflösung von Gasen im Eisen und Stahl ausgeführten Untersuchungen gaben, indem sie bisher ungenügend bekannte Eigenschaften des Roheisens, Stahles und Schmiedeeisens beleuchteten, dem denkenden Praktiker einen Schlüssel zu mancher bis dahin unerklärten Erscheinung des Betriebes. Die von den Genannten im Laboratorium mit kleinen Mengen der Metalle gemachten Beobachtungen sollen hier durch einige in der Praxis beim Giessen des Roheisens beobachtete Thatsachen ergänzt werden.

Nach den Beobachtungen des Verf. sind es drei Ursachen, welche eine Gasentwickelung im flüssigen Roheisen hervorrufen, nämlich

α) ein Entweichen von Gasen, welche im Schmelzofen von dem flüssigen Metalle gelöst wurden;

β) eine Bildung von Gasen in Folge der Berührung des flüssigen Eisens mit der Luft;

γ) eine Bildung von Gasen in Folge der Berührung des flüssigen Eisens mit den Wänden zur Gussform.

Was die *sub* 1 genannte Ursache anbetrifft, so kann ein Entweichen von aufgelösten Gasen bei denjenigen Temperaturgraden, welche den Schmelzpunkt des Roheisens bedeutend übersteigen, wohl nur eine Folge des verringerten Druckes nach dem Verlassen des Schmelzofens oder der stattfindenden Bewegung des Eisens, nicht aber direct der beginnenden Abkühlung sein, wie viele Metallurgen annehmen. Bekanntlich ist bei Flüssigkeiten das Vermögen, Gase zu lösen, ihrem Wärmegrade umgekehrt proportional, und es scheint kein Grund zu der Annahme vorzuliegen, dass in höheren Temperaturen die Flüssigkeiten sich nicht in gleicher Weise verhalten. Nur wenn mit der Abkühlung der Flüssigkeit eine Aenderung in der Constitution eintritt, was bekanntlich beim Roheisen häufig der Fall ist, kann das Lösungs-

1) A. Ledebur, Berg- und hüttenm. Zeit. 1873 Nr. 43 p. 365; Polyt. Centralbl. 1873 p. 1407; Chem. Centralbl. 1873 p. 810; Americ. Chemist 1874 IV Nr. 8 p. 319.

2) Jahresbericht 1873 p. 42.

vermögen desselben für Gase sich verringern, und in Folge dessen ein Entweichen der bereits gelösten Gase eintreten. Nach allen bisher beobachteten Thatsachen beginnt aber jene Aenderung in der Constitution des Roheisens, insbesondere des grauen Roheisens, erst wenig oberhalb seines Schmelzpunktes und setzt sich bis zur dunkeln Rothglühhitze fort; es wird daher auch nur in dieser Periode von einem Entweichen der gelösten Gase als Folge der Abkühlung die Rede sein können.

Die Beobachtungen in der Praxis lassen schliessen, dass weisses Roheisen (Weissstahl, Spiegeleisen) grössere Mengen von Gas aufzulösen im Stande ist, als graues Roheisen. Graues, graphitreiches Eisen entströmt beim Abstechen aus dem Hohofen ruhig mit mehr oder minder weisser Farbe dem Stichloche, zeigt, zum Stehen gekommen, die bekannten Figurenbildungen an der Oberfläche (Spiel des Eisens) in grösserer oder geringerer Lebhaftigkeit und erstarrt, ohne eine andere Gasentweichung zu zeigen, als in einzelnen Fällen hier und da ein weisses oder blaues Flämmchen, auf Kohlenwasserstoff oder Kohlenoxyd deutend. Spiegeleisen fliesst mit weisser Farbe aus dem Ofen ab, und einzelne Eisenkügelchen auswerfend; die Oberfläche ist eingehüllt in Flammen, theils von blendender Weisse und einen dichten weissen Rauch ausstossend; die Erstarrung erfolgt rasch und ohne Spiel. Die weisse, rauchende Flamme ist charakteristisch für das Spiegeleisen und verräth dessen Gegenwart auch in weniger kohlereichen Eisensorten und selbst in Mischungen mit grauem Eisen. Sie beweist das Entweichen einer Gasart, und der weisse Rauch, grossentheils aus Kieselsäure bestehend [1]), verräth die Anwesenheit eines siliciumhaltigen Gases. Der Verf. vermuthet, dass Siliciumwasserstoff, SiH_4, dort verbrenne, entweder durch die Einwirkung des gelösten Wasserstoffs auf den Siliciumgehalt des Roheisens oder selbstständig im Hohofen gebildet und im Roheisen gelöst.

Dass das Siliciumwasserstoffgas wirklich im Hohofenprocess eine Rolle spielt, scheint dem Verf. auch durch den weissen Rauch der Gicht- und Tümpelflamme der Hohöfen, zum grossen Theile aus Kieselsäure bestehend, erwiesen [2]). Dieser Rauch, als weisser Beschlag — besonders bei Gaargang des Ofens — die oberhalb der Flamme befindlichen Theile überziehend (nicht mit dem aus mechanisch fortgerissenen Theilen der Beschickung bestehenden „Gichtstaube" zu verwechseln), kann, soweit er aus Kieselsäure besteht, unmöglich das Produkt einer Sublimation sein — denn die Kieselsäure ist in weit höherer Temperatur nicht flüchtig —, sondern nur das Produkt der Verbrennung einer gasförmigen Siliciumverbindung, und unter diesen ist allein für Siliciumwasserstoffgas die Möglichkeit des Entstehens in jedem Hohofen gegeben. Neben dem Siliciumwasserstoffgas dürfte die brennende

1) Hüttendirector Büttgenbach in Neusser Hütte, welchem der Verf. diese Mittheilung verdankt, fand bei der Analyse eines solchen Rauches neben Kieselsäure noch Schwefelcalcium und Cyanverbindungen mit Mangan und Eisen als elektropositiven Bestandtheilen.

2) Die Kieselerde kann auch — und dies hat wohl grössere Wahrscheinlichkeit — ein Zersetzungsprodukt des Fluorsiliciums sein. Vergl. Jahresbericht 1867 p. 220. (R. Wr.)

Gasschicht, welche das fliessende Spiegeleisen einhüllt, auch Wasserstoffgas und Kohlenwasserstoffgas enthalten.

Weisses kohlenstoffarmes Roheisen, bei Rohgang erblasen — grelles Eisen —, fliesst mit röthlicher Farbe aus dem Ofen, wirft mit Lebhaftigkeit sternartige, bläulich schimmernde Funken aus, die sich nicht selten in der Luft zertheilen und neue Funken bilden; dagegen fehlen die Flammen und der Rauch des Spiegeleisens, und das Eisen erstarrt bald.

Jene Funken sind Eisentheilchen, nach H. Deville von entweichendem Kohlenoxydgas ausgeworfen, in der Berührung mit der Luft sich oxydirend, dadurch aufs Neue Kohlenoxydgas bildend und in neue Funken sich theilend. Das im Eisen gelöste Kohlenoxydgas aber wird gebildet durch Berührung des leicht oxydirbaren grellen Roheisens mit dem Gebläsestrom und mit der Kieselsäure der Schlacke und durch die Einwirkung der so entstandenen Oxyde auf die Kohle des Roheisens. Dass die beim Spiegeleisen constatirte starke Gasentweichung nicht gleiche Erscheinungen veranlasst, wie die Gasentweichung beim grellen Roheisen, rührt her einerseits von der grösseren Dünnflüssigkeit des Spiegeleisens, welche ein leichteres Entweichen des Gases gestattet und dem heftigen Auswerfen von Eisentheilchen (Spratzen) überhaupt vorbeugt, andererseits von der schwereren Oxydirbarkeit desselben an der Luft, in Folge deren man wohl die ausgeworfenen Eisentheilchen als solche, nicht aber jene schwirrenden, sternartigen Funken erblickt, welche einem Oxydationsprocesse ihr Entstehen verdanken. Dass eine gelöste Gasart aus dem grellen Roheisen entwich, wird auch durch die nach dem Erstarren desselben im Innern auftretenden zahlreichen Höhlungen, welche von Gasblasen herrühren, bewiesen. Dieselben haben meistens längliche, wenn sie an der Oberfläche münden, trichterförmige Gestalt und sind wohl zu unterscheiden von den flachen, muldenförmigen Vertiefungen an der Oberfläche einiger Eisensorten, auf welche der Verf. unten zurückkommen wird. Das graphitreiche graue Roheisen, das Spiegeleisen und das grelle Roheisen können als die extremsten Typen sämmtlicher übrigen Roheisengattungen betrachtet werden, welche sich in unzähligen Abstufungen zwischen je zwei der genannten drei Sorten einreihen. Deshalb finden sich einzelne der beschriebenen Erscheinungen in geringerem Grade bei allen übrigen Roheisenarten wieder, je nachdem dieselben ihrer Beschaffenheit nach sich mehr der einen oder der anderen jener drei Species nähern.

Aus den gemachten Beobachtungen ergiebt sich, dass ein Graphitgehalt des Roheisens der Aufnahme von Gasen in quantitativer Beziehung entgegen wirkt. Sie lassen uns aber ferner den Schluss ziehen, dass kohlereiches Eisen vorzugsweise wasserstoffhaltige Gase, kohlearmes, insbesondere an gebundenem Kohlenstoff armes Eisen dagegen vorzugsweise kohlenstoffhaltige Gase zu lösen im Stande ist. Folgende Analysen von Gasen, welche im Vacuum aus erkaltetem Eisen ausgezogen waren, haben diesen Schlussfolgerungen conforme Resultate geliefert.

I. Gase aus weissem kohlehaltigen Roheisen nach Troost und Hautefeuille. II. Gase aus halbirtem, mässig grauem Holzkohlen-Eisen (meistens mit erheblichem Gehalte an gebundener Kohle) nach

L. Cailletet[1]). III. Gase aus grauem Koks-Roheisen nach Cailletet. IV. Gase aus Stahl (welcher in Bezug auf Kohlegehalt dem grellen Roheisen nahe steht) nach Troost und Hautefeuille.

	I.	II.	III.	IV.
Wasserstoff . .	74,07	38,60	33,70	22,27
Kohlenoxyd . .	16,76	49,20	57,90	63,65
Kohlensäure . .	3,59	—	—	2,27
Stickstoff . . .	5,58	12,20	8,40	11,36

Ad 2. Behufs der Erörterung *sub* 2 erwähnten Bildung von Gasen müssen wir die Erscheinung betrachten, welche sich an der Oberfläche des ruhig stehenden flüssigen Roheisens bis zum Eintreten völliger Erstarrung entwickeln.

Der Verf. setzt voraus, dass die Erscheinungen des „Spieles“ beim flüssigen Roheisen im Allgemeinen bekannt sind. Dieses Spiel wird hervorgerufen durch ununterbrochene, regelmässige, selbstständige Bewegungen des ruhig stehenden Eisens, in Wechselbeziehung stehend zu dem Krystallisationsbestreben desselben, welche durch ein stetiges Zerreissen des an der Oberfläche gebildeten Gusshäutchens bestimmte, sich stets erneuernde Figuren erscheinen lassen, die eben das Spiel des Eisens bilden. Je lebhafter jene selbstständigen Bewegungen sind, desto lebhafter zeigt sich in Folge davon das Spiel des Eisens. Sehr graphitreiches (hochgaares) Gusseisen lässt nur wenige Sekunden lang ein schwerfälliges Spiel sehen; die Oberfläche zeigt, auch wenn das Eisen längere Zeit flüssig bleibt, wenig Leben, und das Eisen erstarrt schliesslich mit ebener, mit einem feinen Gusshäutchen (grösstentheils aus Eisenoxyduloxyd bestehend) bedeckter, glatter Oberfläche.

Graues, aber doch weniger graphitreiches Eisen als das vorige — halbirtes Gusseisen — zeigt lebhafte Bewegung; ununterbrochen entstehen in rascher Aufeinanderfolge neue Figuren, das vorher gebildete Gusshäutchen zerreissend, zusammenschiebend, dem atmosphärischen Sauerstoff neue Flächen nicht oxydirten Eisens darbietend. Bald erscheinen kleine schwarze Bläschen, anfangs kleiner als ein Stecknadelknopf, sich vereinigend und dadurch anwachsend, bis sie in Erbsengrösse und darüber das erstarrende Eisen bedecken. Untersucht man sie nach dem Erkalten, so findet man, dass sie aus einer dünnen Schicht oxydirten Eisens bestehen, welche regelmässig eine kleine muldenartige Vertiefung überdeckt.

Grelles, kohlenstoffarmes Gusseisen zeigt gleichfalls lebhafte Bewegungen, doch gewöhnlich minder lange andauernd, als beim halbirten Eisen; rascher als bei diesem, bilden und vereinigen sich dagegen schwarze Bläschen, wachsen dadurch schnell bis zu grösseren Durchmessern an und bedecken schliesslich wie Blattern die ganze Oberfläche. Auch hier findet man unter jeder Blatter eine muldenartige Vertiefung, und zwar bedeutend tiefer, als beim halbirten Eisen.

Diese Vertiefungen beim halbirten wie beim grellen Eisen sind die

1) Jahresbericht 1866 p. 26.

Folgen einer an der Oberfläche stattgefundenen Gasbildung [1]). Das erwähnte Gusshäutchen ist ein Oxydationsprodukt des Eisens und entsteht, sobald dessen metallische Oberfläche mit der Luft in Berührung tritt. Es besteht im Wesentlichen aus Eisenoxyduloxyd nebst geringeren Mengen von Manganoxydul u. s. w., theilweise mit Kieselsäure zu basischen Salzen vereinigt, ähnelt also in seiner Zusammensetzung gaarer Frischschlacke und Hammerschlag. Es bildet sich um so reichlicher, je leichter das flüssige Roheisen zur Oxydation neigt, und je öfter dessen metallische Oberfläche durch Bewegung erneuert wird. Graphitreiches graues Gusseisen neigt aber ohnehin schwieriger zur Oxydation, als kohleärmeres Eisen. Die nur schwachen Bewegungen desselben beim ruhigen Stehen im flüssigen Zustande sind ausserdem nicht geeignet, eine öftere Erneuerung seiner Oberfläche herbeizuführen. Es bildet sich nur ein zartes Häutchen, oft mit ausgeschiedenem Graphit gemischt, welches die ruhig stehende Oberfläche des Eisens bedeckt hält und vor weiterer Oxydation schützt.

Rasch oxydirt sich dagegen halbirtes, noch rascher grelles Gusseisen; die energischen, lebhaften Bewegungen desselben aber zerreissen ununterbrochen die einmal gebildete schützende Hülle, stets aufs Neue das metallische Eisen der Einwirkung der Luft aussetzend. Die entstehenden Oxydationsprodukte vereinigen sich und schmelzen zu den beschriebenen Bläschen zusammen; aus diesen werden grössere, bis sie das Eisen als Blattern bedecken, welche demnach nichts Anderes sind, als grössere, durch die Bewegungen des flüssigen Eisens vereinigte Mengen der stetig zerrissenen und stetig sich wieder erneuernden Gusshaut. Diese Blattern bilden nun aber ein kräftiges Oxydationsmittel für den Kohlenstoff des darunter befindlichen flüssigen Roheisens. Ein Frischprocess, wie beim Schlackenfrischen, wird eingeleitet, Kohlenoxyd bildet sich und veranlasst in dem schon erstarrenden Eisen jene Vertiefungen der Oberfläche unterhalb der oxydirenden Schicht.

Bei dünnwandigen Gussstücken, Röhren, Dampfcylindern u. s. w. findet man nicht selten bei der Bearbeitung oder beim Probiren Blasenräume, welche als Kern ein Eisenkügelchen bis zur Grösse einer Erbse enthalten. Die Entstehung dieser Blasenräume, welche für den Giessereitechniker um so verdriesslicher sind, als ihr Auftreten gewöhnlich erst nach geschehener kostspieliger und zeitraubender Bearbeitung sichtbar wird und die Verwendung des Gussstückes vereitelt, ist auf eine ähnliche Ursache zurückzuführen. Das zuerst in die Gussform eintretende Eisen zerstiebt in seine Kügelchen, welche rasch erstarren und sich mit einem Oxydhäutchen bedecken. Diese Kügelchen werden nun von dem nachfolgenden flüssigen Eisen aufgenommen, und ihr Oxydhäutchen auf Kosten des Kohlenstoffs desselben reducirt, wobei sich Kohlenoxyd bildet. Ist nun inzwischen das bis dahin flüssige Gusseisen so weit erstarrt, dass ein Aufsteigen des Kügelchens wie des dasselbe umhüllen-

---

1) Der durch eine Gasentweichung aus dem Innern des flüssigen grellen und stark halbirten Roheisens gebildeten trichter- oder birnenförmigen Löcher wurde oben gedacht; diese heissen bezeichnend „Senklöcher“, jene muldenförmigen „Plattlöcher.“

den Kohlenoxydgas-Bläschens an die Oberfläche unmöglich ist, so muss die beschriebene Höhlung entstehen. Dieser Fall tritt aber um so häufiger ein, als man aus technischen Gründen das Eisen nicht in einem sehr heissflüssigen Zustande in die Gussform zu giessen pflegt, sondern es zuvor bis zu einem gewissen Grade sich abkühlen lässt. Aus diesem Grunde findet man jene Blasenräume zahlreicher in Eisensorten mit höherem Schmelzpunkte, als in den durch einen geringen Phosphorgehalt leichtflüssig gewordenen Eisensorten, welche ein rasches Aufsteigen der Kügelchen wie der Gasblasen gestatten und erstere leichter zum Schmelzen bringen; zahlreicher im grauen schottischen Eisen, als im englischen (Claylane, Yorkshire), zahlreicher im reinen schwerschmelzigen Holzkohleneisen, als im Kokseisen aus gleichen Erzen.

Genau dieselbe Gasbildung zeigt sich auch in der Formerei an den schmiedeeisernen sogenannten „Kernträgern" oder „Kernstreifen", falls diese nicht zuvor ihres Oxydhäutchens beraubt werden. Es bildet sich dann eine Gasblase, welche das Gelingen des Gusses vereitelt. Aus diesem Grunde entfernt der Former die Oxydhaut durch Beizen mit Säuren und schützt durch Verzinnen das Schmiedeeisen vor abermaliger Oxydation. Wenn in der Stufenleiter vom hochgaaren grauen Roheisen zum grellen hinab die geschilderte Gasbildung an der Oberfläche des flüssigen Metalles allmälig zunimmt und beim grellen Roheisen — dem am leichtesten oxydirbaren — ihre höchste Intensität erreicht, so finden wir dieselbe umgekehrte Reihenfolge, wenn wir die Abstufungen vom grellen Eisen zum Spiegeleisen verfolgen. Schwächer und undeutlicher wird das Spiel, kleiner und seltener die „Plattlöcher" an der Oberfläche des Eisens bei den weissen Roheisensorten mit zunehmendem Kohlegehalte; endlich beim Spiegeleisen, der höchsten Kohlungsstufe, verschwindet Beides, und das Eisen erstarrt mit glatter, reiner Oberfläche.

Ad 3. Endlich kann durch die Berührung des flüssigen Eisens mit dem Formmaterial eine Gasbildung hervorgerufen werden, welche nicht selten die Ursache des Misslingens von Gussstücken ist. Jede Gussform, auch die getrocknete, enthält Wasser, welches beim Giessen Dampfform annimmt, und, wenn nicht für genügenden Abzug gesorgt ist, durch das flüssige Eisen selbst seinen Weg suchen muss. Dabei entsteht dann Eisenoxyduloxyd, unter Freiwerden von Wasserstoff[1]).

Noch in anderer Weise kann der Wassergehalt des Formsandes gasbildend wirken. Allen Giessereitechnikern ist es bekannt, dass, wenn man stark schwefelhaltiges Eisen zum Giessen verwendet, die daraus hergestellten Gussstücke sehr häufig Blasen von beträchtlicher Grösse enthalten, welche offenbar von eingeschlossenem, durch die dickflüssige Beschaffenheit des schwefel-

---

1) Diese Gasbildung wird recht deutlich veranschaulicht, wenn man, wie es wohl durch Unachtsamkeit geschieht, Gusseisen in eine mit Lehm ausgestrichene Pfanne laufen lässt, welche nicht zuvor genügend ausgetrocknet war. Unter heftigem Aufwallen des Eisens entweichen eine Menge kleine, schwach leuchtende Flämmchen, aus verbrennendem Wasserstoffgas — wahrscheinlich auch Kohlenwasserstoff — bestehend, während die Oberfläche des Eisens sich mit „Schlacke" — Eisenoxyduloxyd — bedeckt.

haltigen Gusseisens am Entweichen verhindertem Gase herrühren. In der Giesserei nennt man derartiges Eisen „faulbrüchig". Der deutlich wahrnehmbare Geruch desselben im flüssigen Zustande nach schwefliger Säure constatirt, dass eine wirkliche Gasbildung stattfand. Das Gas ist Schwefelwasserstoff, welcher an der Luft zu schwefliger Säure verbrennt. Der Vorgang bei der Bildung desselben ist sehr einfach. Schwefeleisen mit Wasserdampf bildet Schwefelwasserstoff und Eisenoxyduloxyd; diese Reaktion ist bekanntlich beim Hohofenbetriebe zur Entschwefelung des Roheisens mehrfach versucht worden.

Die bei hohen Temperaturen von Roheisen, Schlacken und Stahl absorbirte Wärme hat L. Gruner[1]) durch Versuche mit einem Wassercalorimeter unter Beobachtung aller möglichen Vorsichtsmaassregeln bestimmt. Da trotzdem Wärmeverluste beim Transport der heissen Massen zum Wasser nicht zu vermeiden waren, so sind die folgenden, aus den Resultaten der Versuche abgeleiteten Zahlen als Minima zu betrachten; sie lassen aber eine Vergleichung zu, weil die Versuche unter gleichen Umständen ausgeführt wurden.

1) Die grauen Roheisensorten nehmen beim Austritt aus dem Ofen nur 280—285 Calorien mit, besitzen aber bei der Ankunft oben im Herd oft 300—310 Cal.

2) Weisses Roheisen besitzt gewöhnlich bei denselben Produktionsbedingungen 20 Cal. weniger.

3) Graues Eisen hält bei seinem Erstarrungspunkte noch 244—245 Cal. zurück und unmittelbar nach dem Festwerden 221—222 Cal.

4) Weisses Eisen besitzt bei seinem Erstarrungspunkte 226—235 und nach dem Erstarren 192—203 Cal., was für die latente Wärme der weissen Eisensorten 32—34 Cal. giebt, während diejenige der grauen nur 23 beträgt, eine Differenz, welche daher kommt, dass das graue, unreine Roheisen beim Festwerden weich bleibt und nur halb erstarrt, während reine Eisensorten rasch fest werden.

5) Die von den Schlacken zurück gehaltene Wärme beträgt fast $^{16}/_{10}$ derjenigen, welche die Roheisensorten bei denselben Temperaturen zurück halten, d. h. bei grauem Eisen und im Augenblicke des Abflusses höchstens 500, bei weissem Eisen 450 Cal.

6) Die latente Wärme der Schlacken beträgt etwa 50 Cal.

7) Bessemerstahl gewinnt durch Affiniren 30 Cal. über die Hitze, welche Roheisen besitzt; geschmolzener gewöhnlicher Stahl besitzt oft nur 300 Cal.

8) Die in Frage stehenden Wärmemengen stimmen merklich mit den von Pouillet bestimmten Schmelztemperaturen überein, d. h. es schmelzen:

Weisse Roheisensorten zwischen	1050 und 1100°
Graue, siliciumhaltige bei	1200°
Gewöhnlicher Stahl bei	1350—1400°

Und man kann hinzufügen:

1) L. Gruner, Annal. des mines 1873 p. 224; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 Nr. 13; Polyt. Centralbl. 1874 p. 600.

Weisse Roheisensorten haben beim Verlassen des Hohofens eine Temperatur von	1250—1300°
Graue Sorten	1350—1450°
Bessemerstahl erreicht im Converter im Augenblicke des Frischens (Affinirens) wenigstens . . .	1500°

S. Cloëz[1]) stellte Untersuchungen an über die bei der Einwirkung von Salzsäure auf Roheisen (oder Stahl) entstehenden Produkte: Der französische Chemiker Proust beobachtete am Ende des vorigen Jahrhunderts zuerst, dass das bei der Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure auf Roheisen oder Stahl sich entwickelnde Wasserstoffgas von einer Art flüchtigen Oeles begleitet sei, das sich an der Wand der Flasche, in welcher das Gas entwickelt wird, so wie in den Röhren, durch welche es geleitet, und in den Gefässen, in denen es aufgefangen wird, zu Tröpfchen verdichtet. Er fand auch, dass dieses ölige Produkt nicht seiner ganzen Menge nach von dem Wasserstoffgase mit fortgeführt wird, sondern dass ein erheblicher Theil desselben in dem schwarzen, kohligen Rückstande von der Einwirkung der Säuren auf das Roheisen bleibt. Um diesen Theil zu gewinnen, braucht man nur den erwähnten Rückstand mit Alkohol zu behandeln und diesem nach dem Abfiltriren Wasser zuzusetzen, wobei er milchig wird, und die ölige Substanz sich vollständig ausscheidet.

Der Verf. verwendete bei einer Untersuchung, welche er über diese Substanz und überhaupt über die bei der Einwirkung von Salzsäure auf Roheisen oder Stahl entstehenden Produkte ausführte, und von welcher er jetzt nur die ersten Resultate mittheilt, da er sie noch fortsetzt, ein schönes, grossblätteriges Spiegeleisen, welches ungefähr 4 Proc. gebundenen Kohlenstoff, 6 Proc. Mangan, etwas Silicium und Spuren von Phosphor und Schwefel enthielt. Dasselbe wurde, in Stücke von mässiger Grösse zertheilt, mit Salzsäure behandelt, die mit ihrem doppelten Volumen Wasser verdünnt war. Die Wirkung der Säure auf das weisse Roheisen ist in der Kälte sehr schwach; um sie zu befördern, stellt Cloëz den Ballon, welcher das Eisen und die Säure enthält, in ein Wasserbad, dessen Temperatur auf 75—90° C. erhalten wird. Die Gasentwickelung geht unter diesen Umständen regelmässig von statten, und Cloëz löst täglich in einem einzigen Apparate ca. 600 Grm. Roheisen auf. Das entwickelte Gas geht zunächst durch zwei Woulf'sche Flaschen mit kaltem Wasser, dann durch einen Apparat, welcher mit schwefelsaurem Kupfer imprägnirte Bimsteinstücke enthält, und darauf nochmals durch eine zweihalsige Flasche, in der es mit Brom, welches mit einer Schicht Wasser bedeckt ist, in Berührung kommt.

Mittels des so vorgerichteten Apparates kann man folgende Stoffe sammeln:

1) die ölige Flüssigkeit, welche sich in den beiden ersten Flaschen condensirt; sie ist das von Proust zuerst beobachtete Oel. Die Menge

1) S. Cloëz, Compt. rend. LXXVIII p. 1565; Chemic. News 1874 XXX Nr. 765 p. 42; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 823; Dingl. Journ. CCXIII p. 83; Polyt. Centralbl. 1874 p. 842.

derselben, welche sich bei den Versuchen von Cloëz bildete, betrug annähernd bis 1 Proc. vom Gewicht des verwendeten Roheisens.

2) Die bromirten Produkte, welche durch Absorption der Kohlenwasserstoffe CnH_2n durch das Brom entstehen. Diese Produkte sind complex.

3) Die flüssigen und festen Produkte, welche man erhält, indem man den unlöslichen kohligen Rückstand des Roheisens mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol behandelt.

Die direct durch Condensation erhaltene ölige Flüssigkeit ist leichter als Wasser, farblos und sehr flüssig. Nach zweitägiger Berührung mit geschmolzenem Chlorcalcium der Destillation unterworfen, beginnt sie gegen 120° C. zu kochen; es geht ungefähr ein Drittel der Flüssigkeit unterhalb 140°, eine geringere Menge zwischen 145 und 160° über, und der Siedepunkt des übrigen Theiles steigt allmälig bis 200°.

Cloëz hat zunächst aus dem flüchtigsten Theile der Flüssigkeit durch fractionirte Destillation ein reines Produkt zu erhalten gesucht, was aber schwierig war, da ihm nur 20—30 Grm. Flüssigkeit zu Gebote standen. Es gelang ihm jedoch, einen Kohlenwasserstoff zu isoliren, welcher vollständig zwischen 118 und 124° überdestillirt und die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Caprylens oder Octylens (C_8H_{16}) besitzt. Die Analyse desselben ergab:

Kohlenstoff	. . . .	84,92
Wasserstoff	. . . .	14,17
		99,09

Die Untersuchung der bromirten Flüssigkeiten ergab die Gegenwart mehrerer der homologen Verbindungen CnH_2nBr_2 in denselben. Cloëz schied das Propylenbromür ($C_3H_6Br_2$) durch Destillation daraus ab; aber das bei 129° siedende Aethylenbromür suchte er vergebens darin.

Das Gemenge der bromirten Produkte fing gegen 130° an zu kochen; die Temperatur stieg rasch bis 140 und 145°, wo sie ziemlich lange stationär blieb; sie stieg dann progressiv bis 160°, wo sie wieder eine Zeit lang stehen blieb, und erhöhte sich endlich nach und nach auf 190°. Bei dieser Temperatur trat Bromwasserstoffsäure auf, von der Zersetzung der stärker verdichteten bromirten Kohlenwasserstoffe herrührend. Cloëz setzte die Destillation nun nicht weiter fort, sondern stellte den nicht überdestillirten, wenigst flüchtigen Theil der bromirten Produkte bei Seite, um ihn mit einer weingeistigen Kalilösung zu behandeln, und so die darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe in beständigere und einfacher zusammengesetzte Produkte zu verwandeln. Indem Cloëz bei der Destillation der bromirten Produkte die zuerst erhaltene, also flüchtigste Portion für sich nahm, rechnete er darauf, das durch seine Eigenschaft, bei einer nahe bei 0° liegenden Temperatur rasch zu erstarren, leicht erkennbare Aethylenbromür ($C_2H_4Br_2$) darin zu finden; es trat aber, als er diese Portion des Destillats der Kälte aussetzte, kein Erstarren ein, sondern dieselbe blieb sogar, als sie 4 Stunden lang einer Temperatur von bis 18° ausgesetzt wurde, flüssig. Eine Bestimmung des spec. Gewichtes bestätigte dieses negative Resultat. Das spec. Gewicht des

flüchtigsten, bei 135° überdestillirten Produkts ergab sich nämlich bei 15° zu 1,782, dasjenige des reinen Aethylenbromürs dagegen zu 2,170. Die bei der Analyse des flüchtigsten Produktes gefundenen Zahlen (19,33 Kohlenstoff, 3,40 Wasserstoff und 79,13 Brom) kommen auch der Zusammensetzung des Propylenbromürs (17,82 Kohlenstoff, 2,97 Wasserstoff und 79,21 Brom) viel näher, als derjenigen des Aethylenbromürs (12,76 Kohlenstoff, 2,13 Wasserstoff und 85,11 Brom). In dem durch Behandlung der beim Destilliren sich zersetzenden Bromüre mit weingeistiger Kalilösung erhaltenen Produkte konnte Cloëz das gegen 180° siedende Bromheptylen ($C_7H_{13}Br$) und das in der Reihe nächst höhere Glied, das Bromcaprylen oder Bromoctylen ($C_8H_{15}Br$), welches bei 150° überdestillirte, durch Bestimmung des Bromgehaltes nachweisen. Ausser dem öligen Produkt setzt sich in der ersten Flasche, welche das aus weissem Roheisen und Salzsäure entwickelte Gas durchstreicht, und zwar an der Wand derselben, ein fester, vollkommen krystallisirter, ohne Zersetzung flüchtiger Körper ab. Der Verf. hat denselben bisher nur in geringer Menge erhalten, hofft aber durch die Verarbeitung der ganzen Menge von 150 Kil. Roheisen, welche er mit Salzsäure zu behandeln gedenkt, so viel davon zu bekommen, um ihn wenigstens einigermaassen untersuchen und seine Zusammensetzung bestimmen zu können. Der Verf. operirte früher, bevor er das manganhaltige weisse Roheisen in Behandlung nahm, in gleicher Weise mit gewöhnlichem grauen Roheisen, erhielt aber bei der Verarbeitung von 50 Kil. desselben gar keinen öligen Kohlenwasserstoff und nur sehr wenig bromirtes Produkt, nämlich weniger als $^1/_{1000}$ vom Gewicht des Eisens. Diese geringe Ausbeute repräsentirt nur einen sehr geringen Bruchtheil des Kohlenstoffes, welcher im gebundenen Zustande im grauen Roheisen enthalten ist.

III. *Eisengiesserei, Veredelung von Eisenobjecten.*

J. Swain[1]) (in Oldham) hat einen Kupolofen construirt. Derselbe ist, wie der Kriegar'sche[2]), mit einem Vorherd versehen, in welchem das geschmolzene Eisen sich ansammelt. Fig. 8 stellt denselben im Verticaldurchschnitt, Fig. 9 im Horizontaldurchschnitt durch den Ofen und den Vorherd dar; Fig. 8 zeigt einen Verticaldurchschnitt quer durch den Vorherd. *a* ist der Ofen, dessen Sohle *b* fast bis zum Niveau der Windformen *c* erhöht ist. *e* ist der Vorherd, in welchen das in dem Ofen geschmolzene Eisen durch den Canal *d* einfliesst, aus bei welchem es bei *f* abgestochen wird. Wenn der Schieber *k* in die Höhe gezogen ist, so geht der Wind zum Theil aus dem Ofen durch den Kanal *d* in den Vorherd, streicht hier über dem geschmolzenen Metall hin und entweicht dann in die Esse *l*. Diese Einrichtung hat zum Zweck, einerseits durch die Einwirkung des heissen

1) J. Swain, The Engineer 1873 Sept. p. 167; Berg- u. hüttenm Zeit. 1874 p. 129; Polyt. Centralbl. 1874 p. 183.
2) Jahresbericht 1871 p. 35; 1872 p. 49; 1873 p. 65.

Windes auf die Oberfläche des geschmolzenen Metalles Verunreinigungen desselben, besonders Schwefel und Silicium, zu oxydiren, und andererseits durch die Ueberhitze, welche dem Eisen so mitgetheilt wird, dasselbe vollständiger von Blasen zu befreien, so dass es bessere und reinere Güsse liefert. In dem Vorherde, welcher sich auch bei einem schon vorhandenen Kupolofen anbringen lässt, kann man eine solche Quantität von geschmolzenem Eisen ansammeln und in der angemessenen Hitze erhalten, dass bei Anwendung eines Kupolofens von gewöhnlicher Grösse die grössten Dampfhammer-Blöcke mit derselben Leichtigkeit und Sicherheit gegossen werden können, wie kleinere Stücke. Auch kann man, wenn die Formen noch nicht fertig

Fig. 8.

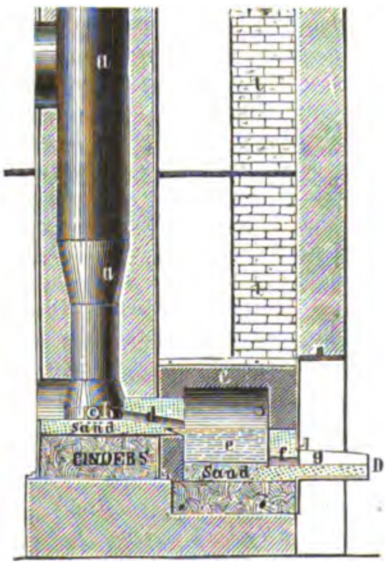
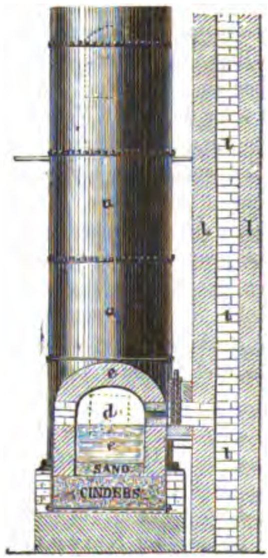


Fig. 9.



sind, das geschmolzene Eisen in demselben vorräthig halten, bis es in die Formen abgestochen werden kann. Da der Wind im Ofen zum Theil nach dem Vorherde hin abgelenkt wird, also nicht seiner ganzen Menge nach im Ofen aufwärts strömt, so wird der Koks in der Hauptsache nicht eher verbrannt, als es zum Schmelzen des Eisens nöthig ist, und man verbraucht daher zum Schmelzen einer gegebenen Menge von Eisen viel weniger Koks, als bei der gewöhnlichen Einrichtung. John Collins, Analytiker der *Bolton Iron and Steel Company*, hat folgende Produkte: I. rohes Gusseisen, welches in dem Swain'schen Kupolofen geschmolzen werden sollte, II. dasselbe Gusseisen, nachdem es in diesem Ofen geschmolzen und aus dem Vorherde desselben abgestochen war, III. Staub aus dem von dem Vorherd in die Esse führenden Kanal, IV. Schlacke des Swain'schen Kupolofens

analysirt und dabei folgende procentische Zusammensetzung derselben gefunden.

	Eisen	Graphit u. chemisch gebundener Kohlenstoff	Silicium	Schwefel	Phosphor	Summe
I.	93,315	2,616	1,231	0,107	0,869	98,138
II.	96,513	2,601	0,301	0,038	0,513	99,966
III.	4,908 Eisen-oxydul		88,604	6,371	Oxyde, Ca etc.	99,883
IV.	64,62		26,610	0,100	8,170	99,500

Collins schliesst aus diesen Analysen, dass das Schmelzen des Gusseisens in dem Swain'schen Ofen in gewissem Maasse ein Feinen desselben bewirke; denn Silicium und Schwefel würden dabei dem grösseren Theile nach abgeschieden, und auch der Phosphorgehalt wurde verkleinert. Das Silicum und der Schwefel werden nach ihm hauptsächlich auf diese Weise entfernt, dass die Schlackenkruste, welche im Vorherd auf dem Eisen entsteht, vom Winde mit fortgenommen und im fein zertheilten Zustande in den Feuerkanal getrieben wird. Der Entfernung eines grossen Theiles der Verunreinigungen ist nach ihm nicht nur der grössere procentische Eisengehalt des aus dem Vorherde des Swain'schen Kupolofens abgestochenen Gusseisens, sondern grossentheils auch die Dichtheit und Homogenität desselben zuzuschreiben.

A. Ledebur[1]) sucht die Frage zu beantworten, ob der Guss aus dem Hohofen oder dem Kupolofen[2]) der vortheilhaftere sei. „Guss aus dem Kupolofen" — diese unabwendbare Bedingung findet man häufig wiederkehrend in den Contracten über grössere Lieferungen von Gusswaaren, insbesondere von Gas- und Wasserleitungsröhren. Viele der Besteller gehen bei dieser Vorschrift von der Ansicht aus, dass die aus dem Kupolofen erzeugten Gusswaaren sich durch grössere „Dichtigkeit" oder „Festigkeit" vor den Gusswaaren aus dem Hohofen auszeichnen; manche huldigen vielleicht nur dem Gebrauch, indem sie jene Bedingung stellen. Selbst in einer vor einiger Zeit veröffentlichten Abhandlung über Bestimmung der Wandstärken gusseisener Röhren wurde angedeutet, dass nur Giessereien, welche in Kupolöfen geschmolzenes Eisen zum Gusse verwenden, gute Waare zu liefern im Stande seien, ohne dass jedoch diese Behauptung durch bestimmtere Gründe motivirt worden wäre.

Indem Verf. versuchte, den wirklichen Unterschied zwischen Guss aus dem Hohofen und Guss aus dem Kupolofen einer wissenschaftlichen Beleuchtung zu unterziehen, betrachet er als Grundlage die Beantwortung der Frage: „welche Veränderungen gehen mit dem Roheisen beim Umschmelzen im Ku-

1) A. Ledebur, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 Nr. 2 p. 17.
2) Vergl. Jahresbericht 1873 p. 64.

polofen vor?" Selbstverständlich verdienen bei Erörterung dieser Frage in Rücksicht auf den vorliegenden Zweck nur solche Einflüsse des Schmelzprocesses Erwähnung, welche unvermeidlich in allen Fällen auf das schmelzende Eisen wirken, nicht aber solche Einflüsse, welche in einzelnen Fällen durch gewisse Kunstgriffe absichtlich hervorgerufen werden (durch Ueberhitzung beim Schmelzen, durch plötzliche Abkühlung des erstarrenden Eisens, durch künstlich verlangsamte Abkühlung u. a. m.). Der bei jedem Kupolofenschmelzen stattfindende „Abgang" oder „Abbrand" vom Roheisen, ferner der in der miterfolgenden Schlacke sich findende erhebliche Eisengehalt lassen mit Sicherheit auf einen stattgehabten Oxydationsprocess schliessen. Es ist leicht einzusehen, in welcher Weise derselbe eingeleitet wird. Der Schmelzpunkt des Gusseisens liegt oberhalb der Windformen; das geschmolzene Eisen passirt also ungeschützt diejenige Zone, in welcher der Sauerstoff des einströmenden Gebläsewindes sich noch nicht oder doch nur theilweise mit Kohle chemisch vereinigt hat. Die Folge dieser gegenseitigen Berührung ist eine theilweise Oxydation des niederträufelnden Roheisens. Es folgt hieraus, dass die Oxydation eine um so energischere, der Abgang ein um so reichlicherer sein muss, je länger das Eisen der Einwirkung des Windstromes ausgesetzt blieb, also bei verzögertem Schmelzen, bei kaltem Gange des Ofens, wo häufig halbgeschmolzene Stücke Roheisens bis vor die Formen treten und dort, dem Windstrome ausgesetzt, längere Zeit verweilen; reichlicher bei Oefen älterer Construktion mit wenigem aber stark gepresstem Winde, als bei den neuern, welche das entgegengesetzte Princip befolgen u. s. f. Am günstigsten zur Vermeidung starker Oxydation wirken wohl die Kriegar'schen Kupolöfen[1]), in deren weiten, mit glühenden Koks theilweise gefüllten Einströmungsöffnungen der freie Sauerstoff der Gebläseluft bereits zum Theile sich mit Kohle verbindet, ehe er Gelegenheit findet, auf das im Ofenschachte niedersickernde Eisen einzuwirken.

Es verbrennt also metallisches Eisen, zugleich aber auch — und zwar durch die doppelte Einwirkung des Gebläsewindes und des schon oxydirten Eisens — ein Theil der übrigen constituirenden Bestandtheile des Roheisens, vornehmlich Kohle, Silicium, in geringerem Grade Schwefel, noch weniger Phosphor. Es resultirt also ein kohleärmeres und von fremden Beimengungen reineres, mithin auch dichteres Gusseisen. Die Frage aber, ob durch diesen Vorgang eine Verbesserung der Eisenqualität rücksichtlich der Verwendung zur Eisengiesserei erzielt werde, lässt sich nur in gewissen Fällen bejahend beantworten.

Die Eisengiesserei verlangt in den meisten Fällen ein leicht zu bearbeitendes, dabei aber festes und von Ausscheidungen (Garschaumbildung) freies Gusseisen. Diese Ansprüche aber werden erreicht durch Eisensorten von mittlerem Gehalte an freier Kohle (Graphit), geringem Gehalte an gebundener Kohle (Fe_4C) und möglichst frei von Siliciumeisen, Schwefeleisen, Phosphoreisen — also reich an dem körnig krystallinischen Bestandtheile des Roheisens, dem reinen Eisen. Ein zu reichlicher Graphitgehalt beeinträch-

1) Jahresbericht 1871 p. 35; 1872 p. 49; 1873 p. 65.

tigt die Festigkeit des Roheisens durch ein allzu lockeres Gefüge und stört die reine Oberfläche des Gussstückes durch Garschaumbildung; ein zu geringer Graphitgehalt macht das Eisen leicht spröde, ruft in Folge stärkerer Schwindung leicht Spannungen im Gussstücke hervor und erschwert die Bearbeitung. Ein grosser Siliciumgehalt pflegt die Festigkeit zu beeinträchtigen. Schwefel macht das Gusseisen dickflüssig und (durch Entwickelung von Schwefelwasserstoff, vielleicht von Schwefelkohlenstoff) in den Gussstücken blasig; Phosphor macht das Eisen zwar leichtflüssig, zugleich aber spröde und zu Spannungen geneigt, theilweise wohl in Folge des Umstandes, dass der Phosphorgehalt die Bildung weissen Eisens begünstigt. Schmilzt man also ein graphitreiches grobkörniges Koksroheisen — im Handel mit Nr. I bezeichnet — welches stets reich an Silicium, häufig auch an Schwefel zu sein pflegt, im Kupolofen um, so lässt sich mit vollem Rechte behaupten, dass das Eisen nach dem Umschmelzen ein geeigneteres Material für die Giesserei bilde, als wenn man es ohne den läuternden Umschmelzprocess zum Gusse benutzen wollte. Auch ein zweites Umschmelzen wirkt noch verbessernd auf die Qualität dieses Eisens, in einzelnen Fällen auch wohl ein drittes Schmelzen (bei sehr silicium- und graphitreichen Sorten); sehr bald würde nun aber, wollte man diese Versuche fortsetzen, die Grenze erreicht sein und bei jedem neuen Schmelzprocesse eine Verringerung der Qualität constatirt werden können. Man sucht bekanntlich jene Vortheile des mehrmaligen läuternden Schmelzens schon beim ersten Schmelzen dadurch zu erreichen, dass man das Roheisen mit reinern Sorten (Holzkohleneisen, bereits umgeschmolzenem Brucheisen) gattirt.

Weniger günstig wirkt das Umschmelzen auf alle diejenigen Roheisensorten, deren Graphitgehalt dasjenige Maass nicht übersteigt, welches oben als erforderlich für die meisten Vorkommnisse der Eisengiesserei bezeichnet wurde, also die Sorten Koksroheisen Nr. III, sowie sämmtliches Holzkohlenroheisen. Letzteres insbesondere liefert, ohne Zusatz mit Koks verschmolzen, ein wenig brauchbares Produkt, und man benutzt deshalb diese Sorten fast nur als Zusatz zu den Eisenmarken Nr. I.

Es frage sich nun, ob es nicht möglich sei, schon durch einen richtig geleiteten Hohofenbetrieb ein Roheisen zu erzielen, welches die oben geschilderten Eigenschaften zum Gusse besitzt, durch dessen directe Verwendung für die Eisengiesserei also die erheblichen Kosten des Umschmelzens erspart werden könnten. Nicht allein vom theoretischen Standpunkte, auch nach den aus der Praxis vorliegenden Erfahrungen lässt sich diese Frage bejahend beantworten. Der directe Guss aus dem Hohofen ist — bei rationell geführtem Hohofenbetriebe und richtiger Auswahl der Erze — überall da mit Vortheil zu benutzen, wo eine stets gleich bleibende Beschaffenheit des Gusseisens verlangt wird, also für Specialitäten der Giesserei. In diesem Falle kann die Beschickung den an das Gusseisen gestellten Erfordernissen entsprechend zusammengesetzt werden, und bei den täglich gleich bleibenden Ansprüchen wird es nicht schwer halten, bald das Richtige zu treffen.

Der Verf. nimmt hier die Gelegenheit wahr, einige Gesichtspunkte,

welche beim normalen Hohofenbetriebe auf graues Giessereieisen in erster Reihe für die Beschaffenheit des resultirenden Produktes maassgebend sind, in der Kürze zu erwähnen. Die Aufnahme an Kohlenstoff (gebundenem sowohl als graphitischem) durch das Eisen pflegt im geraden Verhältnisse zu den Zeiträumen zu stehen, während welcher das reducirte Eisen vor seiner Schmelzung und nach seiner Reduktion aus dem Erze im Ofenschachte verweilt. Der aufgenommene Kohlenstoff tritt beim Erstarren des gebildeten und geschmolzenen Roheisens in zweierlei Gestalten zu Tage, nämlich an das Eisen chemisch gebunden als $(Fe_4, Mn_4)C$, krystallinisch ausgeschieden als Graphit. Das Verhältniss zwischen gebundenem und ausgeschiedenem Kohlenstoff wird durch die Temperatur im Schmelzraume des Hohofens, insbesondere auch durch die Differenz zwischen derselben und dem Schmelzpunkte des fallenden Roheisens bedingt, indem eine hohe Temperatur günstig auf Graphitbildung hinwirkt; und zwar wirkt der Einfluss derselben ebensowohl direct durch Zerlegung des vorher gebildeten Carburets und Ueberführung in eine weniger innige Vereinigung (Lösung), als indirect durch Reduktion und Aufnahme gewisser fremder Stoffe, deren Anwesenheit von vorn herein der Bildung jener innigen chemischen Verbindung zwischen Eisen und Kohlenstoff entgegenwirkt (Siliciumeisen). Bei Gusseisen der ersteren Sorte lässt sich durch Umschmelzen bei niedriger Temperatur und plötzliche Abkühlung der Kohlenstoffgehalt wieder in gebundenem Zustande erhalten; Gusseisen der zweiten Sorte bleibt auch bei rapider Abkühlung grau (Schottisches Giessereieisen).

Es folgt nun aus diesen Andeutungen, dass im Allgemeinen 1) leicht reducirbare und leicht schmelzbare Erze in niedriger Temperatur des Schmelzraumes mit leichtflüssiger Schlacke weisses kohlehaltiges, in höherer Temperatur graues, zum Weisswerden geneigtes Eisen, 2) leicht reducirbare und schwer schmelzbare Erze graues graphitreiches Eisen, 3) schwer reducirbare und schwer schmelzbare Erze graues Roheisen mit geringerm Gehalte an Gesammtkohlenstoff als Nr. II, dagegen reichem Gehalte an dem krystallinisch körnigen Bestandtheile des Roheisens, dem reinen Eisen, 4) schwer reducirbare und leicht schmelzbare Erze weisses kohlearmes Eisen geben müssen.

In die Kategorie I gehören Spatheisensteine, Sphärosiderite etc., das vorzüglichste Material zur Darstellung weissen, kohlereichen Eisens. Die Zwischenstufe zwischen I und II bilden die jüngeren Brauneisensteine, Rasenerze, Minettes, Bohnerze u. a., welche sich ebensowohl zur Darstellung grauen als weissen Roheisens eignen. Die Erzeugung grauen Roheisens aus diesen Erzen gelingt vornehmlich durch Bildung einer basischen, schwer schmelzbaren Schlacke, zu deren Schmelzung eine hohe Ofentemperatur, begünstigt durch Anwendung heissen Windes, erforderlich ist. Die Gruppe II wird durch fast sämmtliche Rotheisenerze, sowie die älteren Brauneisenerze repräsentirt, die Qualität des aus denselben resultirenden Roheisens durch das Harzer und Nassauer Holzkohleneisen oder englisches Hämatite-Eisen veranschaulicht. Zur Gruppe III gehören vornehmlich Magneteisenerze — schwedisches Roheisen. Gruppe IV wird fast ausschliesslich durch eisen-

haltige Hüttenprodukte gebildet, Frischschlacke, Schweissofenschlacke, Zerrennschlacke. Die Natur dieser Körper gestattet immer nur einen mässigen Zusatz beim Hohofenbetriebe auf graues Eisen. Es bedarf keiner Erwähnung mehr, wie sich durch Gattirung der verschiedenartigen Erze, je nachdem ihre Beschaffenheit sie der einen oder andern der obigen Gruppen einreiht, die Qualität des erfolgenden Roheisens nüanciren lässt, durch Zuschlag eines oder des andern Erzes zu einer vorhandenen Beschickung Eigenschaften des Eisens, zu bestimmten Zwecken erforderlich, hervorrufen, nachtheilige Eigenschaften abschwächen. Es ist dieses eine Aufgabe, die mehr als ein Mal an jeden praktischen Hohofeningenieur herantritt und deren Lösung auf Kenntniss der soeben berührten Thatsachen sich begründet.

Die Wiener Weltausstellung des Jahres 1873 brachte sehr beachtenswerthe Beispiele des directen Gusses aus dem Hohofen, so z. B. die von einem grossen französischen Werke bei Calais angestellten direct aus dem Hohofen gegossenen Gas- und Wasserleitungsröhren, wie die von der Ilsenburger Eisenhütte ausgestellte Sammlung künstlerischer Gegenstände, welche gleichfalls mit Vorliebe aus dem Hohofen gegossen werden. In beiden Fällen lehrte der Augenschein, dass die Technik der Giesserei auf der Höhe der Vollkommenheit stand; die ansehnliche Jahresproduktion der ersterwähnten Röhrengiesserei bewies aber auch, dass die Qualität des Materials keine mangelhafte sein könne. Wie abweichend aber, sagt der Verf., seien die Ansprüche, welche an das zum Röhrenguss benutzte Material gestellt werden von denjenigen, die eine Kunstgiesserei mit so vollendeten Erzeugnissen wie die Ilsenburger an ihr Material zu machen genöthigt ist; und trotzdem war in beiden Specialzweigen der Eisengiesserei bei directem Hohofengusse Vollkommenes geleistet.

In vielen Fällen ist die Festigkeit des Materials einer der Hauptfactoren für die Güte desselben. Es bleibt zum Schlusse noch übrig, durch einige Zahlenbeispiele zu erläutern, wie sich diese Festigkeit beim directen Gusse und beim Kupolofengusse zu einander verhält. Es liegt dem Verf. eine grosse Anzahl, meistens selbst angestellter Festigkeitsversuche vor, aus denen folgende Durchschnittswerthe resultirten. Die Versuche wurden angestellt mit in halbstehender Lage gegossenen quadratischen Stäben von 25 Millim. $\times$ 25 Millim. Querschnitt, die bei 80 Centim. freier Auflage in der Mitte belastet waren. Dabei ergab sich Folgendes:

1)	Eisen direct aus dem Hohofen mit Holzkohlen aus einer Beschickung von Magnet- und Brauneisenerzen erblasen; Bruch bei	426 Kilogrm.
2)	Eisen direct aus dem Hohofen mit Holzkohlen aus einer Beschickung von Roth- und Brauneisensteinen mit Zusatz von Magneteisensteinen erblasen; Bruch bei	436 „
3)	dasselbe Eisen im Kupolofen mit Holzkohlen geschmolzen; Bruch bei	425 „
4)	dasselbe Eisen mit Koks in einem Kupolofen älterer Construktion geschmolzen; Bruch bei	375 „
5)	dasselbe Eisen mit schottischem Eisen gemischt und mit Koks geschmolzen; Bruch bei	398 „
6)	Eisen aus Rasenerzen mit Holzkohlen erblasen; Bruch bei .	387 „

7) dasselbe Eisen in einem Ireland-Ofen mit Koks geschmolzen; Bruch bei . . . . 360 Kilogrm.
8) dasselbe Eisen mit gleichen Theilen englischen Giessereieisens (Clarence) gemischt und wie ad 7 geschmolzen; Bruch bei . . . . 425 „
9) Schottisches Langloane-Eisen Nr. I mit Koks geschmolzen (ein Mal); Bruch bei . . . . 400 „
10) Schottisches Eisen Nr. I (Langloane) mit gleichen Theilen manganhaltigen weissstrahligen Eisens gemischt und mit Koks bei Ueberhitzung geschmolzen; Bruch bei . . . . . . 525 „

Jeder, der schon ähnliche Versuche angestellt hat, weiss, welche bedeutende Differenzen in den Bruchproben sich häufig herausstellen, obgleich dieselben mit demselben Materiale und unter gleichen Verhältnissen angestellt werden. Dennoch dürfte aus obigen Zahlenwerthen, welche zum Theile Durchschnittsresultate mehrerer hundert Versuche sind, mit Sicherheit sich folgern lassen, dass directer Guss unter Umständen dieselbe Garantie für die Festigkeit des Materials bieten kann, als Kupolofenguss, dass ferner in gewissen Fällen durch das Umschmelzen sogar eine Verschlechterung des Materials herbeigeführt werden kann (vergleiche Beispiel 2, 3, 4 und 5, sowie 6 und 7), dass es also von der Beschaffenheit der Schmelzmaterialien, der Art der Betriebsführung und endlich der Verwendung des erfolgenden Eisens abhängig sein muss, ob directer oder indirecter Guss der vortheilhaftere sei.

Rob. Mallet[1]) hat seine Arbeiten über Eisengiesserei[2]) fortgesetzt und bespricht in seiner jüngsten Abhandlung die Verwendbarkeit des Eisens für die Giesserei. Die Thatsache, dass das Roheisen genau die Gestalt der Form annimmt, in die es gegossen wird, hat man seit länger als einem Jahrhundert durch die Annahme zu erklären gesucht, dass das Eisen beim Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand sich ausdehne, eine Annahme, als deren Hauptbeweis die Erscheinung angesehen wird, dass festes Eisen unter Umständen auf geschmolzenem schwimmt. Der Verf. hat nun aber neuerdings durch zwei verschiedene Untersuchungsmethoden nachzuweisen gesucht, dass eine derartige Ausdehnung des erstarrenden Eisens nicht stattfindet. In einem Berichte über diese Versuche in der *Royal Society* bemerkte er, dass man die Eigenschaft, beim Erstarren sich auszudehnen, verschiedenen Metallen zugeschrieben habe, ausser dem Gusseisen auch dem Wismuth, Antimon, Silber, Kupfer und Gold, neuerdings auch gewissen Eisenschlacken. Für Wismuth erscheine deren thatsächliches Vorhandensein sehr wahrscheinlich, für alle anderen Metalle aber seien die Beweisgründe unzulänglich und für Gusseisen und die basischen Eisenschlacken sei die Annahme durchaus irrig. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes geschmolzener Substanzen, deren Schmelzpunkt so hoch liege wie der des Gusseisens, habe allerdings viele Schwierigkeiten, doch sei es ihm gelungen, durch eine indirecte Methode und Ausführung der Versuche in genügend grossem Maassstabe die Bestimmung

1) Rob. Mallet, Engineer 1874 Septbr. p. 197; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 392.
2) Jahresbericht 1864 p. 62; 1867 p. 38; 1871 p. 33.

mit grosser Genauigkeit zu machen. Ein konisches schmiedeeisernes Gefäss von ca. 2 Fuss engl. Tiefe, $1^1/_2$ Fuss Durchmesser an der Grundfläche und 6 Zoll Durchmesser an der Mündung, wurde genau gewogen, einmal in leerem Zustande und dann, als es bis zum Rand mit Wasser gefüllt war; danach wurde ermittelt, wie viel es an destillirtem Wasser von 60° F. ($15^1/_2$° C.) halte. Das Gefäss wurde dann nach dem Trocknen bis zum Rand mit geschmolzenem grauen Gusseisen gefüllt, wobei so lange geschmolzenes Metall nachgesetzt wurde, dass das Gefäss voll erhalten wurde, bis es seine höchste Temperatur — Gelbhitze bei Tageslicht — und seine grösste Fassungsfähigkeit erreicht hatte. Das Gefäss wurde dann in kaltem Zustande mit seinem Inhalt an Gusseisen gewogen und so das Gewicht des letztern erhalten. Die grösste Fassungsfähigkeit des Gefässes wurde unter Anwendung des von Laplace und Anderen gegebenen Ausdehnungscoëfficienten berechnet und ebenso wurde unter Einführung geeigneter Correcturen berechnet, wie viel destillirtes Wasser von 60° F. das Gefäss im Zustande seiner grössten Ausdehnung würde halten können. Als Endresultat ergab sich, dass das specifische Gewicht des kalten Gusseisens 7,170, das des geschmolzenen dagegen nur 6,650 war; es ist also Gusseisen im geschmolzenen Zustand specifisch leichter als im festen. (Uns scheint es doch, als bewiese dieser Versuch auch unter Voraussetzung vollständig genügender Genauigkeit nicht das, was er beweisen soll; denn unsers Wissens ist nicht behauptet worden, dass geschmolzenes Gusseisen specifisch schwerer sei als Gusseisen von ca. 15° C., sondern als festes Gusseisen bei einer Temperatur, die dem Schmelzpunkt nahe liegt.)

Dass das Gusseisen sich im Augenblicke des Erstarrens nicht ausdehne, wurde weiter durch folgenden Versuch bewiesen. Es wurden zwei gleiche kugelförmige Bomben von 10 Zoll engl. Durchmesser und $1^1/_2$ Zoll Wanddicke in einem Ofen zu nahe der gleichen hohen Temperatur erhitzt; die eine liess man leer abkühlen, um die permanente Ausdehnung zu bestimmen, die durch die Erhitzung und Abkühlung eintreten könnte; die andere Bombe wurde bei Hellrothgluth mit geschmolzenem Gusseisen gefüllt und abkühlen gelassen, wobei ihre Dimensionen in Zwischenräumen von je 30 Minuten „mittelst genauer Instrumente“ gemessen wurden, bis sie wieder die Temperatur der Atmosphäre (53° F. = 12° C.) angenommen hatte. Bei der Berechnung wurde durch Correcturen auf die Verhältnisse einer von der Oberfläche aus abkühlenden Kugel geschmolzenen Gusseisens Rücksicht genommen und es ergab sich dann, dass die Dimensionen der mit Eisen gefüllten Bombe innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler mit denen der nicht gefüllten übereinstimmte nachdem beide auf 15° C. abgekühlt waren. Nach Mallet ist damit entschieden, dass der Bombeninhalt keine Volumenausdehnung erlitten hatte. Zur Erklärung der bekannten Erscheinung, dass festes Eisen auf flüssigem schwimmt, bemerkt Mallet übrigens, dass das specifische Gewicht verschiedener Gusseisensorten zwischen fast 7,7 bis 6,3 bei 60° F. = $15^1/_2$° C. schwanke, dass also in einzelnen Fällen festes Eisen recht wohl durch Auftrieb in flüssigem schwimmend erhalten werden könne. Wenn aber festes Eisen auf flüssigem schwimme, dessen specifisches Gewicht geringer sei als sein eigenes, so rühre dies von einer noch nicht erforschten Ursache

her, die Mallet vorläufig als „zurücktreibende Kraft" (*repellent force*) bezeichnet. Die Stärke derselben hänge unter sonst gleichen Umständen von dem Verhältniss zwischen Volumen und „effectiver Oberfläche" des schwimmenden Stückes ab, wobei unter „effectiver Oberfläche" diejenigen Oberflächentheile des eintauchenden Körpers verstanden sind, die in einer horizontalen Ebene liegen oder auf dieselbe reducirt werden können. Die fragliche Kraft stehe auch im Verhältniss zu der Differenz zwischen den Temperaturen des festen Metalles und des geschmolzenen, auf dem es schwimmt.

Auf die erwähnten Versuche kommt nun Mallet wieder zurück in einem Artikel über die Gründe, warum Gusseisen scharfe Abdrücke der Form liefert, in die es gegossen wird. Aus seinen Angaben wäre noch nachzutragen, dass bei dem zweiten, oben erwähnten Versuche das specifische Gewicht des in die Bombe gegossenen Eisens nach dem Erkalten an Stücken sowohl vom Umfang wie aus dem Innern bestimmt und für die letzteren niedriger gefunden wurde als für die ersteren, entsprechend den bekannten thatsächlichen Verhältnissen bei Eisengussstücken von jeder Form und Grösse; hätte dagegen bei der durch Strahlung abkühlenden Kugel wirklich eine Ausdehnung stattgefunden, so hätten die mittleren Theile dichter sein müssen als die am Umfang. Die Uebereinstimmung beider Versuchsreihen, sagt Mallet weiter, gewährt den unzweifelhaften Beweis, dass Gusseisen beim Erstarren sich nicht ausdehnt, und es muss daher für den Umstand, dass Gusseisen so genau die Gestalt der Form wiedergibt, eine andere Erklärung gesucht werden. Fände aber auch eine solche Ausdehnung wirklich statt, so würde diese nicht bewirken, dass ein Gussstück die genaue Copie der Form ist, mag diese nun in nassem oder in trockenem Sand oder in Lehm bestehen, sondern sie würde gerade im Gegentheile bewirken, dass dasselbe verzerrt ausfällt. Denn diese Ausdehnung würde gerade so wirken, als wenn das in der Form befindliche Metall dem hydrostatischen Druck einer eingepumpten Flüssigkeit unterworfen wäre, deren Wirkung da am grössten sein würde, wo die Wandungen den geringsten Widerstand leisten oder wo die dem Druck ausgesetzten Flächen am grössten sind. Eine Platte, die nach einem Modell von durchgängig gleicher Dicke geformt ist, würde nicht gleichmässig dick ausfallen, sondern es würden ein oder zwei der breitesten Flächen nach aussen gedrückt werden, so dass die Platte nach der Mitte zu am dicksten werden würde, während die Kanten und Ecken, die zuerst fest werden, fast unverändert bleiben würden; das Eisen würde sogar diese Theile nicht einmal vollständig ausfüllen. Ueberhaupt würde, wenn die fragliche Ausdehnung statt hätte, nur eine Kugel eine unverzerrte Wiedergabe des Modells sein können, und wenn auch die Form noch so starr ist, da ja die ausdehnende Kraft als so unwiderstehlich vorausgesetzt wird wie die des gefrierenden Wassers.

Bekanntlich gibt aber das Gusseisen die Gestalt der aus Sand oder Lehm hergestellten Form sehr getreu wieder, während allerdings bei Anwendung eiserner Formen das Eisen so rasch abgekühlt wird, dass der Guss nicht sehr scharf ausfällt. Das Eisen liefert aber immerhin nicht schärfere und genauere Güsse als verschiedene andere Metalle, denen man die Eigenschaft, beim Erstarren sich auszudehnen, niemals zugeschrieben hat, so Zink, wie die

prächtigen Zinkornamente aus deutschen und belgischen Giessereien beweisen — allerdings wird aber auch dem Zink die Eigenschaft zugeschrieben, sich beim Erstarren auszudehnen, so Karmarsch, — und Blei, wenn es während des Schmelzens sorgfältig vor Oxydation geschützt und in schwach gefetteten Formen gegossen wird, so dass etwa gebildete Oxyde reducirt werden. Gold, Silber, Kupfer und die meisten von deren Legirungen geben dagegen meist mangelhaftere Güsse von ungenügender Schärfe.

Die Umstände, welche diese verschiedenen Resultate bewirken, sind höchst complicirt; sie hängen ab von mechanischen, chemischen und Molecularverhältnissen, sowohl bezüglich des zum Guss verwendeten Metalls, wie der Beschaffenheit der Form, wie endlich des Verhältnisses beider zu einander.

Die wichtigsten dieser Umstände dürften folgende sein. Zunächst die Dichtigkeit des Metalles selbst. In jedem Falle steht dieses, wenn es die Form füllt, unter einem gewissen hydrostatischen Drucke, der von der Höhe der Flüssigkeitssäule und dem specifischen Gewicht des Metalls abhängt und eben dieser Druck zwingt das Metall, allen Krümmungen der Form zu folgen und sie auszufüllen. Unter Voraussetzung einer gleichen Flüssigkeitshöhe, etwa von 30 Zoll engl., ist dieser Druck für die verschiedenen Metalle ganz bedeutend verschieden. Er beträgt z. B. für

	specif. Gewicht	Druck in Pfd. pro Qdtzll. engl. bei 30 Zoll engl. Druckhöhe.
Aluminium	2,560	2,82
Gusseisen	7,110	7,856
Zink	7,146	7,896
Blei	11,360	12,552
Gold	19,340	21,371

Bei dem Gold ist also dieser Druck etwa $7^1/_2$ Mal so gross wie bei dem Aluminium, beide Metalle aber liefern mangelhafte Güsse, die drei anderen dagegen gute und scharfe.

Der zweite zu beachtende Umstand ist die specifische Capillarität der geschmolzenen Metalle und ihre Zähflüssigkeit beim Uebergang vom flüssigen in den festen Zustand. Die verschiedenen Metalle sind im geschmolzenen Zustand im verschiedenen Grade flüssig und erfordern daher sehr verschiedenen Druck, wenn sie in winklige Vertiefungen gepresst werden sollen. Ueber diese Verhältnisse liegen nur wenig exacte Bestimmungen vor. Der grösste Durchmesser kugliger Tropfen, welchen ein Metall erreichen kann, in Verbindung mit seiner Dichtigkeit ist doch immer nur ein rohes Maass für den Widerstand, den ein Metall dem Eindringen in winklige Vertiefungen einer Form entgegensetzt, deren Material der Art ist, dass es von dem flüssigen Metall nicht benetzt wird; so dringt ja z. B. flüssiges Loth rasch zwischen die Kanten von zwei reinen Stücken Weissblech, thut dies aber nicht, wenn die Stücke gefirnisst oder etwa durch ein Kerzenlicht angerusst sind; Quecksilbertropfen haften bei grösseren Durchmessern zusammen als Tropfen von flüssigem Blei. Die verschiedenen Metalle gehen auch bei dem Uebergang von vollständigster Flüssigkeit zum festen Zustand durch verschiedene Grade von Zähflüssigkeit hindurch. Blei und einige von dessen Legirungen, wie Weich-

loth, haben einen langen Zustand von Zähflüssigkeit, ebenso, wenn auch weniger, Kupfer und Messing, einen sehr kurzen dagegen Gusseisen und im Allgemeinen alle Metalle, die am leichtesten und besten krystallisiren. Wenn dabei noch das Metall einen niedrigen Schmelzpunkt hat, so bewirkt der andauernde Zustand der Zähflüssigkeit, während dessen sich das Metall in Folge von Wärmeverlust zusammenzieht, unter Anderm, dass sein Zurückweichen von den Formwandungen in Folge unvollständiger Flüssigkeit nicht durch genügende Fortdauer des hydrostatischen Druckes ausgeglichen wird. Gusseisen zeichnet sich dadurch aus, dass es diesem Uebelstand nicht unterliegt; da es einen sehr hohen Schmelzpunkt hat und nur während kurzer Zeit zähflüssig ist, so wird es, obgleich es in Folge von Wärmeverlust fortwährend zusammenzieht, doch durch den hydrostatischen Druck bis kurz vor dem Erstarren in dichter Berührung mit der Form erhalten.

Der dritte Umstand, welcher auf die Erzielung scharfer Güsse Einfluss hat, ist die Neigung des Metalles sich zu oxydiren oder mit anderen beim Giessen gegenwärtigen Elementen Verbindungen einzugehen, die schwerer schmelzbar sind, als das Metall selbst. So oxydirt flüssiges Zink bis zu einer etwas über seinem Schmelzpunkt liegenden Temperatur nur langsam, rasch dagegen bei und über Hellrothgluth. Zink giebt daher vollkommene Güsse; ist es aber mit Kupfer legirt, so ist der Schmelzpunkt dieses Messings so stark erhöht, dass das Zink sehr rasch oxydirt und die Oberfläche der Gussstücke schorfig macht; das Zinkoxyd aber kann bei der Temperatur, bei welcher Messing gegossen wird, durch kein chemisches Agens reducirt werden, welches sich in die Formmasse bringen liesse. Bei dem Gusseisen dagegen wirken dessen Neigung, sich im geschmolzenen Zustand an der Luft zu oxydiren, die Gegenwart von Silicium und Kohlenstoff im Metall selbst entgegen und das Oxyd, das sich etwa bildet, wird mit grösster Leichtigkeit wieder reducirt durch den Wasserstoff und das Kohlenoxyd, die sich aus der Feuchtigkeit und dem Kohlenstaub der Formmasse entwickeln. Gold ist zwar nicht oxydirbar, hat aber starke Verwandtschaft zum Schwefel und es ist wohl möglich, dass der dünne Ueberzug, welcher zuweilen auf geschmolzenem Golde auftritt, aus einer Verbindung mit dem aus den Heizgasen aufgenommenen Schwefel besteht. Auch Kupfer liefert keine scharfen Güsse, da es in geschmolzenem Zustande, je nachdem die erhitzenden Gase reducirend oder oxydirend wirken, abwechselnd Kohlenstoff und Sauerstoff aufnimmt; die Reinheit der Gussstücke aus phosphorhaltigem Kupfer erklärt sich daraus, dass die kleine Menge Phosphor es verhindert, Kohlenstoff aufzunehmen, und anderseits es vor Oxydation schützt.

Viertens ist ein hoher Schmelzpunkt und eine hohe specifische Wärme günstig für die Erzielung vollkommener Gussstücke, denn es wird dadurch die Zeit verlängert, während welcher unter sonst gleichen Verhältnissen das die Form ausfüllende Metall seinem eigenen hydrostatischen Druck unterworfen wird, so dass es vollständiger in die Krümmungen der Form eingepresst wird und die Luftblasen und andere Gase vollständiger entfernt werden. Ist der Schmelzpunkt sehr niedrig, wie bei Blei und Zinn, so tritt in Folge der Abgabe der geringen vorhandenen Wärmemenge der zähflüssige Zustand so rasch

ein, dass wenig Aussicht für das vorherige Austreiben der Luftblasen oder unreducirter Oxydtheile vorhanden ist.

Fünftens endlich hat auch die absolute Zusammenziehung eines Metalls innerhalb der Grenzen der Giesstemperatur und der Lufttemperatur Einfluss auf die Vollkommenheit der von ihm gelieferten Güsse.

Berücksichtigt man nun die verschiedenen hier angedeuteten Punkte, so ergiebt sich, dass unter den Metallen, die für die Giesserei in Frage kommen, das Gusseisen eine höchst günstige Stellung einnimmt. Seine Dichtigkeit ist gross genug, um das flüssige Metall kräftig in die Form einzupressen, seine Capillarität ist nicht sehr gross, seine Zähflüssigkeit dauert nicht lange an und vor Allem hat es den grossen Vortheil, dass die Oxyde, die sich beim Giessen bilden, durch das vorhandene Silicium und den Kohlenstoff verhindert werden, sich durch die Masse zu verbreiten, und dass das an der Oberfläche sich bildende Oxyd in Berührung mit der Form durch das aus letzterer sich entwickelnde Wasserstoff- und Kohlenoxydgas sofort wieder reducirt wird. Diese Umstände genügen vollständig, um die Vollkommenheit der Gusstücke zu erklären, welche das Eisen liefert, ohne dass man eine Ausdehnung im Augenblicke des Erstarrens anzunehmen braucht. Die von Mallet ausgeführte Bestimmung des specifischen Gewichtes von flüssigem Gusseisen gestattet die gesammte Volumenausdehnung, sowie die Linearausdehnung des bei den Versuchen verwendeten Eisens zu bestimmen, d. h. eines feinkörnigen, hellgrauen, zähen Gusseisens, wie es für Maschinenguss benutzt wird. Das specifische Gewicht des kalten Eisens war zu 7,170, das des geschmolzenen zu 6,650 gefunden worden; wird also das Volumen in der Kälte zu 1000 gesetzt, so ist das bei der den Schmelzpunkt etwas übersteigenden Gusstemperatur = 1078,2, die gesammte Volumenausdehnung also 0,0782 und die lineare, genügend genau zu $^1/_3$ der Volumenausdehnung angenommen, = 0,02606. Nimmt man die Ausdehnung als gleichmässig an, so würde der Ausdehnungscoëfficient zwischen 15° C. und 1300° C. rund 0,00002 pro 1° C. betragen. Dies ist allerdings nicht genau, da die Ausdehnung nahe dem Schmelzpunkte rasch wächst, auch war die höhere Versuchstemperatur nicht gerade der Schmelzpunkt, sondern lag wahrscheinlich etwa 100° C. darüber. Bei den Versuchen sollte eben nicht die genaue Ausdehnung zwischen 15° C. und dem Schmelzpunkt bestimmt, sondern ermittelt werden, ob geschmolzenes Eisen dichter sei als solches in festem Zustand.

A. Ledebur[1]) lieferte Beiträge zur Entwicklungsgeschichte der Röhrengiesserei, aus welchen wir Nachstehendes entnehmen. In Deutschland wurden die ersten eisernen Röhren bei Beginn des 17. Jahrhunderts gegossen und bei Bergwerken verwendet. Die erste gusseiserne Wasserleitung wurde in Frankreich 1682 vollendet und für die Wasserkunst in Versailles in Anwendung gebracht. Dieser erste grössere Versuch der Anwendung des Gusseisens zu Wasserleitungsröhren scheint wenig Anklang gefunden zu haben und auch während des ganzen 18. Jahrhunderts findet man nur sehr vereinzelte

1) A. Ledebur, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 313.

Notizen über Röhrenformerei. Ungefähr in der Mitte des Jahrhunderts fing man an, die Röhren, welche bis dahin in Lehmguss hergestellt waren, im Sande zu giessen, womit allerdings ein grosser Fortschritt erreicht wurde. Die aus jener Zeit uns erhaltenen Röhren haben eine erhebliche Wandstärke bei verhältnissmässig kurzer Baulänge, ungefähr 3 bis 5 Fuss. Die Verbindung wurde fast immer durch Flantschen bewirkt. Nur bei Leitungen, welche keinen erheblichen Druck auszuhalten hatten, findet man auch schon Anwendung von Muffen. Erst als gegen Ende des zweiten Jahrzehntes unseres Jahrhunderts die Anwendung des Leuchtgases anfing, sich von England aus über die ganze bewohnte Erde Bahn zu brechen, eröffnete sich der Verwendung gusseiserner Röhren ein neues Feld, und der umfangreichere Verbrauch half dem Fabrikanten auf Mittel sinnen, die Technik des Gusses und dadurch die Qualität des Fabrikates zu verbessern und die Produktionskosten herabzudrücken, während gleichzeitig die Erfindung soliderer Muffverbindungen die Anwendung gusseiserner Röhren ganz erheblich erleichterte. England, welches am energischsten mit Einführung der Gasbeleuchtung vorging, brachte auch die ersten Vervollkommnungen im Röhrengusse.

Während man in Deutschland und Frankreich nur Röhren von 8 bis 12 Zoll Durchmesser und in kurzen Baulängen goss, hatte man in England bald gelernt, Röhren in jeder Dimension und in den noch jetzt üblichen Baulängen zu giessen. Erst seit etwa 20 Jahren fing man auch in deutschen Giessereien an, die Röhrenformerei als Specialität zu betreiben, wodurch es allein möglich wurde, die englische Concurrenz mehr und mehr zu verdrängen. Wenn englische Giessereien dabei als Muster dienten, so ist es um so erfreulicher zu constatiren, dass das deutsche Fabrikat sehr bald im Stande war, sich in Hinsicht seiner Vollkommenheit ebenbürtig dem englischen zur Seite zu stellen, ja man kann ohne Ueberhebung sagen, es in vielen Fällen zu übertreffen.

Als Mittel für diesen Fortschritt in der Röhrenformerei diente die Einführung des stehenden Gusses in getrockneten Formen. Der stehende Guss besitzt bekanntlich sehr erhebliche Vorzüge vor dem liegenden Guss. Denn legt man den Kern in horizontaler Lage ein, und giesst die Gussform in horizontaler Lage ab, so wird sich der Kern bei einigermaassen erheblicher Länge in der Mitte biegen, zuerst nach unten durch sein eigenes Gewicht, beim Einströmen des flüssigen Eisens aber durch den Auftrieb desselben nach oben, und das Rohr würde unzweifelhaft eine ungleichmässige Wandstärke erhalten. Aus diesem Grund war man lange Zeit nicht im Stande, Röhren von grösserer Baulänge als 4 bis 6 Fuss zu giessen. Das bei andern Gussstücken häufig angewendete Mittel, den Kern durch schmiedeeiserne Steifen zu befestigen, lieferte für Gas- und Wasserleitungsröhren ungenügende Resultate, da in der Regel um die Kernsteife herum eine undichte Stelle entsteht. Steht der Kern hingegen vertical in der Form, so fallen jene auf Verbiegen desselben wirkenden Einflüsse fort, und die Wandstärke muss, sofern der Kern richtig eingelegt und befestigt worden war, mit Genauigkeit innegehalten werden. Ein zweiter Vorzug des verticalen Gusses ist der, dass die beim Giessen sich entwickelnden Gase und Dämpfe rascher nach oben abziehen als

in horizontaler Richtung und deshalb Luftblasen im Gusse weit seltener vorkommen als bei liegendem Gusse.

Die Formmethode, welcher die Röhrengiesserei dieses Jahrhunderts ihre ersten grossen Fortschritte verdankt, war also folgende: Das Modell wurde zunächst in horizontaler Lage eingeformt. Man bediente sich eines nach seiner Längenachse in 2 gleiche Hälften getheilten Formkastens, formte zuerst die eine Hälfte desselben ein, indem man sie über das in einem sogen. Lehrbrette liegende und genau bis zur Hälfte in denselben eingelassene Modell stülpte, wendete alsdann die eingeformte Formkastenhälfte mitsammt dem Modelle um, setzte die zweite Hälfte auf und formte auch diese ein. Das Modell wurde, gleichfalls in horizontaler Lage, herausgenommen, nachdem beide Formkastenhälften aus einander genommen waren; letztere wurden gewöhnlich des Abends in Trockenkammern gefahren, am folgenden Tage herausgeholt, der Kern wiederum in horizontaler Lage eingelegt, wobei die Enden desselben in sogen. Kernmarken ruhten, alsdann beide Formkastenhälften zusammengesetzt und mit Dübeln und Splinten an einander fest zusammengezogen, die in solcher Weise fertig hergestellte Gussform in verticaler Lage aufgerichtet und abgegossen. Diese Methode galt lange Zeit als die vorzüglichste und sie verdient mit Recht gelobt zu werden, da sie in Kurzem dem Röhrengusse eine Vervollkommnung gab, an welche früher Niemand gedacht hatte. Dennoch besass auch diese Methode mancherlei Nachtheile. Das häufige Heben und Transportiren der Formkästen, die nur durch Krahne bewegt werden konnten, der Zeitverlust während des Trocknens in den Kammern, welches mindestens einige Stunden erforderte und während dessen alle Arbeit ruhte, da man sämmtliche Gussformen gleichzeitig in die einmal erhitzten Kammern zu bringen pflegte, sowie einige andere Umstände vereinigten sich, die Arbeit zu vertheuern; dazu kam, dass trotz sorgfältigster Arbeit bei dem Einlegen des Kerns und dem Aufrichten der Kasten ein Verschieben oder Biegen desselben bisweilen möglich wurde, oder auch, dass die beiden Kastenhälften, wenn deren Führungen nicht mehr genau schlossen, sich beim Zusammensetzen auf einander seitlich verschoben (also die Mittelpunkte der beiden Halbkreise des Röhrenquerschnitts nicht mehr genau zusammenfielen) und dadurch dennoch ungleiche Wandstärken des Rohres entstanden. Man sann auf Abhilfe und gelangte zu derjenigen Formmethode, welche, zuerst in Frouard bei Nancy ausgebildet, seit einigen Jahren mit grösseren oder geringeren Abweichungen auch in den meisten grösseren Rohrgiessereien Deutschland eingeführt wurde und in der That eine Menge Vorzüge vor jener frühern Methode besitzt.

Dieselbe beruht auf dem Principe, die Röhrenform in verticaler Lage einzuformen, das Modell vertical herauszuziehen, in verticaler Lage durch hindurchstreichende Feuerungsgase (oder auch erhitzte Luft) zu trocknen und in verticaler Lage abzugiessen, ohne während einer dieser Manipulationen die vor dem Einformen zusammengedübelten Formkastenhälften zu lösen oder von ihrem Platze zu entfernen. Eine solche Ausführung ist zeitersparend und wegen des verticalen Einlassens des Kerns in die vertical stehende Form, — wobei ein gusseiserner gedrehter Zapfen der Kernspindel in eine gleich-

falls gedrehte und centrirte Führung des Formkastens tritt, — von fast absoluter Sicherheit für genaue Innehaltung gleichmässiger Wandstärken. Da die Gussform in einem Ganzen, nicht aus zwei Hälften hergestellt wird, so entbehren die Röhren, die bei dem ältern Verfahren unvermeidliche, die Theilung der Gussform markirende Gussnaht, welche das Aeussere des Abgusses verunzierte und zur Entstehung von undichten Stellen durch „Aussaugen" Veranlassung gab. Besonders wichtig ist auch der Umstand, dass jeder Formkasten selbstständig eine Trockenvorrichtung (gewöhnlich aus transportablen Feuerungen bestehend) erhält und deshalb unabhängig von den übrigen getrocknet werden kann, während der Arbeiter den folgenden Kasten einformt oder den bereits getrockneten abgiesst. Ausserdem geht das Trocknen der Formen durch hindurchgeleitete Feuergase weit rascher von Statten als in Trockenkammern, um so mehr, da die Construktion der Formkasten bei dieser Formmethode einen weit geringern Verbrauch an Formsand als früher zulässt. — Eine kürzlich erbaute grössere Eisengiesserei der Actiengesellschaft Lauchhammer zu Gröditz in Sachsen ist ausschliesslich für Röhrenguss nach dieser Methode eingerichtet.

Endlich erwähnt der Verf. noch kurz einer Formmethode, welche, im Princip der beschriebenen ähnlich, sich durch Ersatz der Handarbeit beim Einstampfen des Formsandes durch Maschinenarbeit von derselben unterscheidet und jedenfalls eine bedeutende Zukunft vor sich hat. Nachdem in England schon seit längeren Jahren die verschiedenartigsten Methoden der Maschinenformerei für Röhrenguss versucht und allmälig beseitigt worden waren, gelangte die Röhrenformerei mit Hilfe von Formmaschinen zu einer ausgedehnten und vollkommnen Ausbildung auf dem Eisenwerke zu Marquise bei Calais, nach dessem Vorgange bereits mehrere grosse deutsche Röhrengiessereien im Begriffe sind, die Anwendung von Formmaschinen einzuführen. Auch bei dieser Methode wird das Modell, welches jedoch nicht die ganze Länge des Abgusses zu besitzen braucht, durch die Maschine selbst vertical aus der Form gehoben, während rings herum durch Stampfer, die durch Maschinenkraft bewegt werden und einen Theil der Maschine selbst bilden, der Sand eingeformt wird. Die Einrichtung der Formkasten bleibt also im Wesentlichen dieselbe wie bei der Methode für Handarbeit. Da jedoch die Formmaschine von ihrem Platze nicht entfernt werden kann, so müssen die Formkasten zu ihrer weitern Vollendung transportirt werden, damit gleichzeitig das Einformen anderer Röhren fortgesetzt werden kann. Auf einer zweiten Stelle wird also der Formkasten getrocknet, auf einer dritten abgegossen u. s. f., bis endlich der ausgeleerte Formkasten zum Einformen fertig wieder unter der Maschine ankommt. Es ist hierbei also das Princip der Theilung der Arbeit in vollkommner Weise durchgeführt. Es ist einleuchtend, dass die Anwendung der Maschinenformerei auf die Qualität der erzeugten Röhren gegenüber dem vorhin geschilderten Verfahren einen verändernden Einfluss kaum, einen verbessernden Einfluss keineswegs haben kann. Der Hauptvortheil derselben besteht hingegen in der Möglichkeit, mit einer und derselben Vorrichtung in gleichen Zeiträumen eine grössere Produktion zu erzielen als bei Handarbeit, also in Beschleunigung der Arbeit und voll-

kommnerer Ausnutzung der Formkasten-Inventars. Wo man energische und intelligente Arbeiter besitzt, die es verstehen, die Vortheile der Anwendung von Maschinen zu erkennen und zu benutzen, da wird die Maschinenformerei von Vortheil sein; wo hingegen die Arbeiter selbst nicht einsichtiger arbeiten als Maschinen, da wird es kaum zu empfehlen sein, deren Arbeit — und theilweise Handarbeit ist ja bei jeder Formmaschine unerlässlich — durch die Leistungen rasch arbeitender Formmaschinen ergänzen zu wollen.

Thielemann[1]) macht einige Bemerkungen über Krigar's Kupolofen.[2]) Derselbe zeichne sich vor den gewöhnlichen Kupolöfen dadurch aus, dass er immer flüssiges und reines Eisen giebt, das Roheisen beim Umschmelzen wenig verändert, an Brennmaterial spart, ein einfaches und bequemes Manipuliren gestattet, dauerhaft ist und eine bequeme Entfernung der Schlacken während des Betriebes zulässt.

Eine schöne und dauerhafte Verzinnung von Eisen, Stahl etc., ohne galvanischen Apparat erhält man nach Th. Wegler,[3]) wenn man in eine concentrirte wässerige Lösung von Zinnsalz so lange gewaschenes Chlorgas einleitet, bis alles Zinnchlorür in Zinnchlorid übergeführt ist. Man verjagt einen etwaigen Ueberschuss von Chlor durch schwaches Erwärmen, verdünnt die Flüssigkeit mit dem 8 bis 10fachen Volumen Wasser und filtrirt nöthigenfalls. Das mit verdünnter Schwefelsäure gut gebeizte, allenfalls noch mit Sand oder mit einer stählernen Kratzbürste blankgeputzte und mit Wasser abgespülte Objekt wird nun mit Zinkdraht locker umwickelt (beim Verzinnen mit Zink ist dieses nicht nothwendig) und sodann in die obige verdünnte Zinnchloridlösung 10 bis 15 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur eingetaucht. Ist der Gegenstand auf diese Weise verzinnt, so wird er, nach dem Abspülen mit Wasser und Abbürsten mit der Stahlkratzbürste, getrocknet und eventuell noch mit Schlämmkreide geputzt.

Um Gusseisen direct ohne vorheriges Verkupfern zu versilbern oder zu vergolden, verwendet S. L. Delalot[4]) (in Paris) Eisen, das mit 1,2 Proc. Nickel und $^1/_{20}$ Proc. Mangan zusammengeschmolzen worden ist. Solches Eisen wird in Wasser getaucht, dem 1 Proc. gelöschter Kalk zugesetzt worden war und dann sofort ohne vorheriges Trocknen in die Versilberungs- oder Vergoldungsflüssigkeit gebracht. Die erstere wird dadurch hergestellt, dass man zu 100 Gewichtsthln. Wasser $^1/_3$ Thl. salpetersaures Silber oder Chlorsilber, 2 Thle. Natriumbicarbonat, $^3/_8$ Thle. Cyankalium oder Cyannatrium und einige Tropfen Blausäurelösung setzt, die Vergoldungsflüssigkeit dagegen aus 100 Gewichtsthln. Wasser, $^1/_{64}$ Thl. Goldchlorid, $4^1/_2$ Thl. Natriumbicarbonat, $1^1/_2$ Thl. Natriumpyrophosphat, $^1/_{16}$ Thl. Cyannatrium und ganz wenig Blausäurelösung. Das Verfahren ist das gewöhnliche electrogalvanische.

---

1) Thielemann, Berg- und hüttenm. Zeit. 1873 Nr. 32 p. 447; Chem. Centralbl. 1874 p. 76.
2) Jahresbericht 1871 p. 35; 1872 p. 49; 1873 p. 65.
3) Th. Wegler, Bayr. Industrie- und Gewerbebl. 1874 p. 213; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 359.
4) S. L. Delatot, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 208.

Um Eisendraht silberweiss zu machen, empfiehlt Heeren[1]), denselben zuerst mit Salzsäure zu ätzen, in welche ein Stück Zink eingehängt ist, und ihn dann in Verbindung mit einer Zinktafel in ein Bad von 2 Th. Weinsteinsäure, in 100 Th. Wasser gelöst, mit einem Zusatz von 3 Th. Zinnsalz und 3 Th. Soda zu bringen. Der Draht bleibt etwa zwei Stunden in dem Bade und wird dann durch Poliren oder durch Ziehen in einem Zieheisen glänzend gemacht. Durch diese galvanische Verzinnung kann man auch Draht, der schon in Spiralen gewickelt ist, oder Eisenstücke anderer Form weiss machen, ein Vorzug vor der andern Methode, nach welcher der Draht im Feuer verzinnt und dann durch ein Zieheisen gezogen wird.

P. Weiskopf[2]) giebt folgende Vorschrift zur grünen Bronzirung auf Eisen. Löst man 1 Th. sylvinsaures Silberoxyd in 20 Th. Lavendelöl, so erhält man eine Flüssigkeit, mittelst welcher sich die schönsten und haltbarsten grünbronzenen Ueberzüge auf Guss- und Schmiedeeisen, Blech und Draht herstellen lassen. Man verfährt folgendermaassen: die zu bronzirenden Flächen werden gut geputzt und getrocknet (poliren ist nicht nöthig). Mittels eines Haarpinsels überstreicht man sie schwach und erwärmt rasch bis zu 150° C. Man erkennt den richtigen Hitzegrad leicht daran, dass sich die intensiv glänzende grüne Farbe an allen (Stücken) Stellen des Stückes gleichmässig zeigt. Will man bronzirte Zeichnungen herstellen, so substituirt man einen Theil des Lavendelöles durch venetianischen Terpentin oder durch eine Kolophoniumlösung in Lavendelöl. Es ist dann am besten, wenn man das trockne sylvinsaure Silberoxyd in der Reibschale oder auf einer Farbreibtafel mit dem Harze verreibt und mit Lavendelöl soweit verdünnt, bis es sich wie jede Malerfarbe leicht mit dem Pinsel auftragen lässt. Derart bronzirte Eisengegenstände können nachträglich galvanisch verkupfert werden, wobei sich das Kupfer auf die Bronzirung nicht anlegt. Kupfer, Messing, Tombak etc., mit der genannten Silberlösung überstrichen und auf ungefähr 250° C. erhitzt, überziehen sich mit einer grauen, matten, in's Röthliche schimmernden Silberhaut, welche jedoch nicht haltbar ist und erst mit einem schwachen Lackanstriche überzogen werden muss, worauf die Gegenstände das Aussehen des sogenannten *Métal oxidé* erhalten.

Fr. Kick[3]) (in Prag) publicirte eine ausführliche Abhandlung über Stahl- und Eisenätzen, aus der wir nachstehenden Auszug geben. Ein Gemisch von gleichen Theilen Salzsäure und Wasser mit einer Spur Chlorantimon (um das Eisen widerstandsfähiger gegen das Rosten zu machen) bilde eine besonders zu empfehlende Flüssigkeit. Zum Behuf des Aetzens versieht man das zu ätzende Profil — durch Feile oder Schleifstein geebnet — mit einem 2 Centim. hohen Wachsrande; in den so gebildeten Raum wird die Säure gefüllt, welche bei der Temperatur von 12 bis 20° C. sehr

---

1) Heeren, Zeitschrift deutscher Ingenieure 1874 XVIII p. 120; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 188; Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 p. 174.

2) P. Weiskopf, Dingl. Journ. CCXIII p. 358.

3) Fr. Kick, Techn. Blätter 1873 p. 112; Dingl. Journ. CCXII p. 40; Polyt. Centralbl. 1874 p. 380; Würtemberg. Gewerbebl. 1874 p. 309.

bald zu wirken beginnt, was an der Gasentwickelung ersichtlich ist. Bei Winterkälte geht das Aetzen schlecht von statten. Die Zeit der Einwirkung betrug bei den von Kick ausgeführten Aetzungen meist 1 bis 2 Stunden und soll im Allgemeinen so lange dauern, bis die Textur zu Tage tritt. Man kann sich über das Fortschreiten der Einwirkung leicht dadurch unterrichten, dass man etwa von $1/2$ zu $1/2$ Stunde die Säure abgiesst, und ohne den Wachsrand zu entfernen, mit einem Pinsel und Spritzflasche den meist auf der Aetzfläche ausgeschiedenen Kohlenstoff (Graphit) abwäscht. Erscheint die Aetzung dann noch nicht als genügend, so lässt man neuerdings Säure einwirken. Hat man den Zusatz von Antimonchlorid zur Säure zu gross gemacht, so scheidet sich in kurzer Zeit nach Beginn der Einwirkung ein schwarzer Niederschlag ab, der sich leicht von Graphit unterscheiden lässt; derselbe wird aber nicht merklich, wenn auf 1 Liter Säure nur 1 Tropfen concentrirter Antimonchloridlösung zugesetzt wurde, was reichlich genügt. Nach hinlänglicher Aetzung wird der Wachsrand entfernt, und die geätzte Fläche in mehreren Wässern, deren erstes etwas alkalisch gemacht ist, mittelst Abbürsten gewaschen, dann abgetrocknet und mit Dammarlack bestrichen. Tritt nach einigen Stunden dennoch ein Rosten ein, so wird die Lackschicht mit Terpentinöl abgewaschen, dadurch der Rost mit entfernt, und hierauf neuerdings lackirt. Der Abhandlung Kicks ist in unserer Quelle eine lithographirte Tafel beigefügt, auf welcher eine grosse Anzahl Aetzprofile von Eisen- und Stahlsorten abgebildet ist, und Kick nimmt in den Bemerkungen, welche er über das Verhalten der verschiedenen Eisen- und Stahlsorten bei der Aetzung macht, auf diese Abbildungen Bezug. Wir theilen diese Bemerkungen hier in so weit mit, als sie auch ohne die Abbildungen verständlich sind. Weiches oder sehniges Schmiedeeisen wird, wenn es von vorzüglicher Qualität ist, von der Säure selbst bei mehrstündiger Einwirkung so gleichmässig angegriffen, und die Kohlenstoffabscheidung ist so unmerklich, dass die Aetzfläche licht und matt glänzend bleibt. Etwa vorhandene unganze Stellen und Aschenlöcher kommen hierbei zum Vorschein. Feinkorn-Eisen verhält sich ganz ähnlich; die Aetzfläche ist meist noch gleichförmiger, aber um etwas weniges dunkler. Grobkörniges und kaltbrüchiges Eisen werden von der Säure weit intensiver angegriffen, als die beiden genannten Sorten. Schon nach etwa 10 Minuten ist die Oberfläche schwarz, besonders bei der letzteren Sorte. Lässt man die Säure ca. 30 Minuten lang auf das Metall wirken, so kann man einen schwarzen Schlamm abwaschen, und doch sieht, trotz allen Waschens, die Oberfläche schwarz aus, mit zahlreichen kleinen Löchern besäet. Gewisse Partien des Eisens werden hierbei gewöhnlich mehr in der Tiefe zerfressen; andere bleiben, wenn auch geschwärzt und etwas porös, doch besser erhalten. Hiervon kann man sich dadurch ein deutliches Bild verschaffen, dass man nach etwa einstündiger Aetzung, Abwaschen und Trocknen die Aetzoberfläche mit einer Polirfeile leicht überfährt. Adoucirtes oder getempertes Eisen (schmiedbarer Eisenguss) rostet bekanntlich meistens leichter, als Schmiedeeisen. Es ist interessant, dass auch die Einwirkung der Säure eine sehr vehemente ist, und ein sehr ungleichförmiger Angriff der Säure erfolgt. Puddelstahl: Die Farbe ist nach der Aetzung und dem Abwaschen grau, mit ziemlich

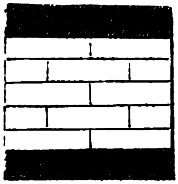
gleichförmigem Ton; die Schichtungslinien sind schwach sichtbar. Cementstahl: Das Aussehen dem des Puddelstahles sehr ähnlich; die Schichtungslinien sind gleichfalls wenig hervortretend. Bessemerstahl, Gussstahl: Die geätzten Flächen dieser Stahlsorten sind ganz gleichförmig grau, und nur selten und wenig hervortretend finden sich unganze Stellen. Je weicher der Stahl, desto lichter ist die graue Färbung. Durch die Aetzung treten die feinsten Haarrisse hervor. Bei einem Stücke Mushet-Stahl sah die abgeschliffene Fläche vollkommen gleichförmig aus; nach der Aetzung trat jedoch ein den Stahl seiner ganzen Länge nach durchziehender Haarriss zu Tage. Wahrscheinlich war der Wolframgehalt dieses Stahles Ursache, dass die geätzte Fläche eine sehr dunkelgraue Farbe zeigte. Roheisen, Gusseisen: Graues Roheisen verhält sich beim Aetzen ähnlich, wie Stahl; die geätzte Fläche erscheint ziemlich gleichförmig dunkelgrau. Bei weichem und zum Weisswerden geneigtem (halbirtem) Eisen bleiben die weissen Theile nach der Aetzung licht, und die eingesprengten Partikelchen von grauem Eisen treten als dunkle Punkte und Flecke deutlich hervor.

Im Vorstehenden ist das Verhalten der wichtigsten Eisensorten beim Aetzen angegeben. Die Erscheinungen an solchen Stücken, welche aus verschiedenen Eisensorten bestehen, erklären sich darnach von selbst. Die Abbildungen, welche sich hierauf beziehen, stellen u. A. dar: durch Packetirung von gutem Luppeneisen (oben und unten) und Alteisen (Mitte) entstandene Stabeisenquerschnitte; Stabeisen, bei dessen Packetbildung eine Eisenbahnschine verwendet wurde; die auf einander folgenden Kaliber zur Erzeugung von Fenstersprosseneisen aus mittelmässigem Materiale; die Reihe der Kaliber zur Erzeugung von Grubenschienen; die Reihe der Kaliber zur Erzeugung von Winkeleisen, packetirt aus Luppeneisen und Alteisen; Eisenbahnschiene mit Feinkornkopf, Grobkorn Steg und Sehne im Fuss; eine Schiene, deren Kopf Bessemerstahl ist, welcher theilweise in den Schienensteg, der im Uebrigen aus Grobkorn besteht, eintritt, während der Fuss aus gutem sehnigen Eisen hergestellt erscheint; eine Wiener Tramwayschiene, welche in der Mitte von einem Streifen Grobkorneisen (Kaltbruch) der leichteren Verschweissung wegen durchzogen ist. Wenn in einem Façoneisen verschiedene Eisenqualitäten gemengt vorkommen, so greift die Säure beim Aetzen so vorherrschend diejenige Eisensorte, welche die grössere Affinität darbietet, an, dass der Angriff auf die übrigen Partien viel geringer wird, als wenn dieselben allein der Wirkung der Säure ausgesetzt worden wären. Bessemerstahl, für sich allein geätzt, zeigt eine graue Aetzfläche; ist derselbe aber mit Grobkorn verschweisst, so wird er wenig angegriffen.

Aus dem Gesagten ergiebt sich schon, dass die Aetzungen die Wahl des Materials und die Lage der Schichten ersichtlich machen. Die Abbildungen zeigen zwar, dass selbst bei einfacher Packetirung ein Verquetschen der Schichten bis zu einem ziemlich hohen Grade erfolgt; aber dennoch lässt sich immerhin mit einiger Sicherheit aus der Aetzfläche des Fertigkalibers ein Schluss auf die Lagerung der Schienen des Packetes ziehen. Je gleichförmiger die Druckvertheilung im Kaliber war (resp. sein konnte), desto weniger verworfen sind die einzelnen Schichten. K i c k führt in Bezug darauf, wie man

aus der Beschaffenheit der Aetzflächen auf die bei der Herstellung der Gegenstände, von denen dieselben herrühren, angewendete Arbeitsmethode schliessen kann, noch einiges Nähere an, was aber ohne die Abbildungen nicht verständlich ist. Bekanntlich ist die Art der Packetirung von besonderer Wichtigkeit. Bei der Erzeugung von Eisenbahnschienen wird meist in der Art packetirt, wie es Fig. 10 zeigt. Auf der Wiener Ausstellung war aber eine Packet-Probe ausgestellt, welche Fig. 11 versinnlicht, und das betreffende Werk hatte hieraus dargestellte Schienen-Probestücke exponirt, welche dem Bruchansehen nach nichts zu wünschen übrig liessen. Stellt man nun die Frage, welches Verfahren rationeller, bei welchem die Verschweissung eine innigere sei, so könnte hierauf das Aetzverfahren am besten Antwort geben. Die Anzahl der Proben von Sortimenten, welche Hrn. Prof. Kick zu Gebote stand, war viel zu gering, als dass er die beim Walzen sich aufdrängenden Fragen der Querschnittsabnahme, Druckvertheilung etc. hätte in Beantwortung nehmen können. Doch glaubt er gezeigt zu haben, welche Wichtigkeit dem Aetzen beizulegen ist, sowohl vom Consumenten zum Zwecke der Erkennung der Qualität des Materiales, als auch vom Producenten zum Zwecke der leichten und raschen Erkennung des Einflusses von Abänderungen im Arbeitsverfahren.

Fig. 10.



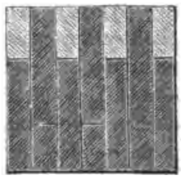


Fig. 11.

Verarbeitung von Weissblechabfällen.[1]) Bei der Darstellung von Gegenständen aus Weissblech fallen im Durchschnitt ungefähr 6 Proc. vom Gewichte der verwendeten Platten als Abschnitte ab, die meist als werthlos weggeworfen werden; bedenkt man die Quanta jährlich verarbeiteten Weissbleches, so ist ersichtlich, dass alljährlich höchst bedeutende Mengen eines immerhin werthvollen Produktes nutzlos werden. Es sind besonders gewisse industrielle Distrikte, die grossartige Mengen von Weissblechabfällen produciren und früher wegwarfen; so z. B. lieferte die Umgegend von Nantes mit ihrer Conservenfabrikation im Jahre 1869 = 368,000 Kil. solcher Abfälle, Birmingham wöchentlich 20,000 Kil., Paris 50,000—60,000 Kil. Es sind wohl kleinere Mengen Weissblechabfälle auf verschiedene Art verwendet oder verarbeitet worden, z. B. als Zusatz zum Gusseisen beim Guss von Dampfcylindern, durch Behandlung auf nassem Wege mit concentrirter Schwefelsäure oder Aetzkalilösung; grössere Mengen, als z. B. 3000—5000 Kil. pro 12 Stunden, wie es C. Künzel[2]), dem wir nachstehende Beschreibung verdanken, in den Jahren 1869 — 1870

1) Jahresbericht 1857 p. 33; 1865 p. 389; 1872 p. 54; 1873 p. 69 und 71.

2) C. Künzel, Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 Nr. 7 p. 57; Dingl. Journ. CCXI p. 469; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 94; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 12 p. 567.

(auf der Nickelhütte in *Val benoit* bei Lüttich) gethan, hat wohl aber früher Niemand verarbeitet.

Die von ihm angewendete Methode bestand in der Hauptsache in folgenden Operationen:

α) Auskochen der Weissblechabfälle in mit Salzsäure und Salpetersäure angesäuertem Wasser bis zur vollständigen Auflösung des Zinnes.
β) Fällung des Zinnes aus der Zinnchlorür und Eisenchlorür haltenden Lösung mittelst Zinks und Auswaschen des Zinnschwammes.
γ) Auflösen des Zinnschwammes in Salzsäure und Krystallisiren des Zinnchlorürs.
δ) Zugutemachung der rückständigen Eisenabfälle.

1. *Ankauf der Weissblechabfälle.* Der gut geleitete Ankauf, sowie die genaue Sortirung der Weissblechabfälle ist eine Hauptbedingung, um aus der Verarbeitung dieser Abfälle ein gewinnbringendes Geschäft zu machen. Gutes Weissblech enthält zwischen 5 und 9 Proc. Zinn; je dünner eine Weissblechsorte ist, desto mehr Zinn enthält sie und man kann im Allgemeinen darauf rechnen, dass französisches Weissblech bei derselben Blechstärke $1^1/_2$ — 2 Proc. Zinn mehr enthält, als Weissblech aus englischen Fabriken, weil man in England ein viel grösseres Gewicht auf die glatte Oberfläche der für die Verzinnung zu verwendenden Eisenbleche legt als in Frankreich, wo meist Bleche mit mehr oder weniger rauher Oberfläche verwendet werden; diese Rauhheiten des Eisenblechs müssen dann bei dem Verzinnen durch Zinn ausgefüllt werden, was den höhern Zinngehalt der französischen Weissblechsorten mit sich bringt. Sehr häufig verwendet man aber auch zur Verzinnung des Eisens Gemenge von Blei und Zinn; steigt der Bleigehalt über 10 Proc. von dem Zinngehalte, so hat man sich vor diesen Abfällen bei dem Ankauf zu hüten und muss sie jedenfalls getrennt verarbeiten, weil diese Art Weissblechabfälle bei der Verarbeitung grössere Schwierigkeiten bietet und ein schlechteres Eisen als bleifreie Abfälle giebt. Bei Nantes in Frankreich verwendet man für die Fabrikation der Conservenbüchsen grosse Mengen von Weissblech, auf welches mittelst äusserst haltbarer Lackfarben Muster und Zeichnungen aufgedruckt sind; auch vor diesen Abfällen hat man sich beim Ankauf zu hüten, da diese Lackfarben beim Auskochen in säurehaltigem Wasser nicht gut angegriffen werden, das Zinn also theilweise ungelöst bleibt und man genöthigt ist, den Lack durch vorhergehendes gelindes Erhitzen zu zerstören; durch dieses Erhitzen wird aber stets die Zinnausbeute etwas geringer.

Macht man mit Unterhändlern Lieferungscontracte über Weissblechabfälle und stipulirt nicht genau die Qualität, so erhält man auch wohl anstatt Weissblech alle möglichen Eisenblechabfälle mit weissem Ueberzuge, als z. B. Abfälle von verbleitem oder verzinktem Eisen u. s. w. und anstatt durchschnittlich 6 Proc. Zinn haltende Abfälle zu erhalten, empfängt man ein Gemisch, welches nur 2—4 Proc. Zinn enthält. Da man füglich beim Ankauf der Weissblechabfälle einen bestimmten Zinngehalt nicht stipuliren kann, so sehe man sich die disponiblen Abfälle an, offerire den Preis nach Probe und je nach der Stärke der Bleche (je dünner, je werthvoller) und stipulire, dass

bei Zusatz von verbleiten oder verzinkten Abfällen die Lieferung zurückzuweisen sei.

Die Blechabfälle sind zu voluminös und für das Verladen zu wenig handlich, um sie ohne Verpackung versenden zu können; in einen grossen Eisenbahnwaggon für 10,000 Kil. Ladung bringt man schwer mehr als 3000—4000 Kil. lose geladene Blechabfälle. Wo billig alte Verpackfässer oder Kisten zu beschaffen sind, stampft man daher die Abfälle zur Versendung in solche ein; wenn nicht, macht man daraus gestampfte Packete von ca. 50—100 Kil. Gewicht, indem man die Abfälle in eine starke viereckige, oben etwas conisch zulaufende Holzform mit Hilfe eines starken Schlägels einstampft und diese Packete durch zwei kreuzweise gelegte Eisendrähte oder alte Bandeisen zusammenhält. Will man diese eingestampften Packete aus Weissblechabfällen verarbeiten, so ist es nöthig, sie möglichst aufzulockern und zwar in der Art, dass sich zwei Zinnflächen nicht so fest berühren, dass die Säure nicht dazwischen dringen kann. Es geschieht dies am Besten anfangs mit grossen drei- oder vierzinkigen Gabeln, nachher durch Ausklauben und Aufbiegen mit der Hand, welch' letztere Arbeit leicht und gut durch Knaben, denen man zum Schutze der Hände starke Lederhandschuhe giebt, geschehen kann.

2) *Auflösen des Zinnes von den Weissblechabfällen.* Man bedient sich hierzu eines kochenden Gemisches von 1 Th. roher Salpetersäure und 10 Th. roher Salzsäure mit so viel Wasser verdünnt, dass die Flüssigkeit nach Beendigung des Auskochens ungefähr eine Hand hoch über den Weissblechabfällen steht. Verf. hat sich anfänglich grosser Holzkübel von ca. 3 Kubikmet. Inhalt bedient, diese sind aber sehr kostspielig und werden leicht durch die sauren Lösungen zerstört; viel besser ist es, entweder Steintröge anzuwenden, oder, was billiger ist, Tröge aus Ziegelsteinen oder Holz, die innen mit einem heiss aufgetragenen Gemenge aus 2 Th. Sand und 1 Th. Schwefel (sogenannten Zeiodelit[1]) D. Redact.) ausgekleidet sind. Bis auf den Boden eines solchen Lösegefässes, welches nicht unter 1 Kubikmet. Inhalt haben darf, wenn man die Entzinnung des Weissbleches als industrielles Unternehmen betrachten will, reicht ein Rohr aus erhärtetem Kautschuk, welches oberhalb an ein Kupferrohr befestigt, mit einem Dampfgenerator in Verbindung steht. Der leere Trog oder Bottich wird mit den losen Weissblechabfällen fast vollständig angefüllt; ein Bottich von 3 Kubikmet. Inhalt nimmt ca. 600—700 Kil. Abfälle auf. Hierauf wird das Säuregemisch aufgegeben und zwar nachdem es vorher mit so viel Wasser verdünnt wurde, als nöthig ist, dass die Flüssigkeit ungefähr bis zu $^4/_5$ der Höhe der Blechabfälle reicht. — Man lässt nun den Dampf hinzutreten, um die Lösung zum Kochen zu erhitzen, und fährt damit fort, indem man den Dampfhahn nur so viel öffnet, dass das Kochen unterhalten bleibt, bis die oberen Partien der Weissblechabfälle vollständig entzinnt sind und die Wasserstoffentwickelung, die einen Moment, nachdem alles Zinn gelöst war, ziemlich heftig wurde, fast ganz aufgehört hat, ein Zeichen, dass die Lösung fast neutral geworden ist. Das

1) Vergl. Jahresbericht 1864 p. 616.

Kochen nimmt im Durchschnitt $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden in Anspruch. Die alles Zinn und eine gewisse Menge Eisenchlorür (sowie Bleichlorür, wenn das Weissblech bleihaltig war) enthaltende Lösung wird noch heiss durch Oeffnen des Hahnes am Boden des Bottichs in ein Bassin ablaufen gelassen, in welchem sich beim Abkühlen die grösste Menge Bleichlorür absetzt. Im Durchschnitt kann man auf 1000 Kil. Blechabfälle mit 5—6 Proc. Zinngehalt 300 Kil. Salzsäure und 30 Kil. Salpetersäure rechnen und diese sind ungefähr mit $3^1/_2$—4 Kubikmet. Wasser, resp. Waschwasser zu verdünnen. Die ausgezogenen Eisenrückstände werden in den Lösebottichen oder Trögen mit Wasser abgespült und dieses Spülwasser zum Verdünnen der Säure für eine neue Partie benutzt; dann werden sie mit Gabeln aus den Bottichen gehoben und möglichst schnell in Packete gestampft, deren Grösse je nach dem Zwecke ihrer Verwendung variirt. Gefährlich ist es, diese Eisenrückstände lose, in grössere Haufen geschichtet, aufzubewahren, da sie sich sehr leicht oxydiren und sich durch die Oxydation bis zur starken Rothglut erhitzen können. Für das Auskochen von 3000 Kil. Weissblechabfällen pro Tag (12 Stunden Arbeitszeit) braucht man 6—7 Lösegefässe von je 3 Kubikmet. Inhalt, wenn man nicht ein übermässiges Arbeitspersonal halten will.

3) *Ausfällung des Zinnes.* Die abgekühlte Lösung vom Auskochen der Weissblechabfälle wird in grosse Holzbottiche oder Steinbassins gebracht, die mit altem gewalzten Zink, alten Zinkbedachungen oder sonstigen voluminösen Zinkabfällen angefüllt sind, wodurch das Zink nebst dem etwa in der Lösung enthaltenen Blei ausgefällt wird. Diese Ausfällung muss ohne merkliche Gasentwickelung von Statten gehen; findet Aufbrausen statt, so ist die Lösung zu sauer und man vergeudet Zink. Man probirt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine etwas angesäuerte Probe der filtrirten Lösung, ob alles Zinn gefällt ist; die Zinnfällung dauert meist 2 Stunden. Ein am Boden des Bottichs befindlicher Hahn wird hierauf geöffnet und die klare Lösung, die weiter zu benutzen technisch unpraktisch ist, durch ein Filter von Segelleinwand, um suspendirten Zinnschwamm zurückzuhalten, abfliessen gelassen. Die Zinkstücke im Bottich werden nun etwas geschüttelt, damit sich der angesetzte Zinnschwamm loslöst und möglichst auf den Boden des Bottichs fällt, der Fällbottich wird auf's Neue mit Lösung vom Auskochen der Weissblechabfälle gefüllt und so lange unter zeitweiligem Ersetzen des gelösten alten Zinkes fortgefahren, bis der Fällbottich auch etwa $^1/_3$ oder $^1/_2$ seiner Höhe mit Zinnschwamm angefüllt ist. Auf 100 Th. producirtes Zinn braucht man im Durchschnitt 65—75 Th. alte Zinkbleche. Man sollte nach den Aequivalenten nur 55 Th. Zink pro 100 Th. producirtes Zinn verbrauchen, der Mehrverbrauch erklärt sich durch die zuweilen etwas sauren Lösungen, sowie durch den Oxyd- und Lothgehalt der alten Zinkbleche.

Der so erhaltene Zinnschwamm, der noch mit Zinkstückchen und Zinnloth gemengt ist, wird aus den Kübeln herausgenommen und durch ein Metallsieb mit ungefähr 3—5 Quadratmillim. weiten Maschen unter Zulaufenlassen von Wasser in ein Filter von Segelleinwand gerieben. Auf dem Siebe bleiben kleinere unzersetzte Zinkstückchen, die wieder in den Fällbottich gegeben werden, sowie Zinnloth, von dem verwendeten alten Zinke herrührend, zurück;

letzteres wird in Tiegeln eingeschmolzen und als Zinnloth verkauft. Der durch das Sieb gegangene Zinnschwamm wird so lange auf dem Leinwandfilter ausgewaschen, als das ablaufende Wasser noch Eisen enthält, hierauf wird er in Leinwandsäcken unter einer Schrauben- oder hydraulischen Presse ausgepresst, um ihn so wasserfrei als möglich zu erhalten. Der auf diese Art bereitete Zinnschwamm wird auf Zinnsalz verarbeitet und zwar ist es vortheilhaft und daher nöthig, ihn sofort nach dem Auspressen in Salzsäure zu lösen oder wenigstens mit einer gewissen Menge Salzsäure übergossen aufzubewahren; geschieht dies nicht, so oxydirt sich der Zinnschwamm stark und selbst bis zur Entzündung heftig und man behält dann viel unlösliches Zinnoxyd bei der spätern Auflösung in Salzsäure als Rückstand. Die Verwandlung des Zinnschwammes in Zinnsalz ist dem Einschmelzen desselben auf Zinn vorzuziehen, denn einestheils erzielt man hierdurch aus dem Zinn, welches für die Auflösung eine äusserst geeignete Form hat, an und für sich einen höhern Preis, anderntheils hat man beim Einschmelzen des Zinnschwammes stets ein geringeres Ausbringen an Zinn. Das geringere Ausbringen kommt theils von der Oxydation des Zinnschwammes während des Einschmelzens, theils auch, wenn man unter Oel einschmilzt, daher, dass der Zinnschwamm meist etwas Bleichlorür enthält, welches sich beim Einschmelzen in Blei und flüchtiges Chlorzinn umsetzt. Ueber die Fabrikation des krystallisirten Zinnchlorürs[1]) ist nichts zu sagen, dagegen ist die Verarbeitung der bei der Auflösung des Zinnschwammes erhaltenen unlöslichen Rückstände zu erwähnen. Diese bestehen zur Hauptsache aus Chlorblei und Zinnoxyd; Verf. hat dieselben mit gutem Erfolge dadurch zu Gute gemacht, dass er sie in einem kleinen belgischen Zinkofen mit 6 stark nach vorn geneigten, in 2 Reihen liegenden Röhren zur Rothglut erhitzte, nachdem er sie ungefähr mit dem doppelten Volumen magern Steinkohlenkleins gemischt hatte. Ist hinreichend Chlorblei in den Rückständen enthalten (wenn nicht, so giebt man solches zu, was man stets in Menge in den Bassins für die Abkühlung der Löseflüssigkeiten hat), so geht alles darin enthaltene Zinn als Chlorzinn in die Vorlage und es bildet sich gleichzeitig metallisches Blei, welches theils in die Vorlage fliesst, theils aus den Rückständen der Tiegel als Körner ausgewaschen wird.

4) *Zugutemachung der Eisenrückstände.* Bei einer täglichen Verarbeitung einer geringern Menge Weissblechabfälle und da, wo die Schwefelsäure billig zu beschaffen ist, dürfte die Verarbeitung der Eisenrückstände auf Eisenvitriol als günstig zu betrachten sein, bei einer grössern Produktion muss man aber gewiss stets von der selbstständigen Darstellung von Eisenvitriol aus allen Eisenrückständen absehen. — Verf. verarbeitete in Lüttich täglich ca. 4000 Kil. Weissblechabfälle, was einer täglichen Produktion von 20,000 Kil. Eisenvitriol entsprochen haben würde; eine solche Quantität wäre in Belgien nicht mit Vortheil zu vertreiben gewesen, auch wenn man in Lüttich die Schwefelsäure hätte billig genug beschaffen können und die Hütte

---

1) Vergl. Jahresbericht 1860 p. 285; 1861 p. 273; 1867 p. 295; 1868 p. 335 und 336.

eine Ausdehnung gehabt hätte, um eine solche Produktion zu ermöglichen. Es handelte sich also darum, andere Verwendung zu finden und wenn man die Eisenrückstände verkaufen wollte, selbstständig das Vorurtheil zu zerstören, das alle Eisenfabrikanten gegen die von der Entzinnung des Weissbleches herrührenden Eisenrückstände haben.

Die Eisenrückstände in Packete zusammengepresst und zwischen zwei Eisendecken im Schweissofen geschweisst, gaben bei 20—25 Proc. Verlust ein höchst kaltbrüchiges Eisen, das sich aber warm mit schöner glatter Oberfläche und ohne Kantenrisse walzen liess. Der auf diese Art erzielte Absatz war gering. Ein gutes Produkt und einen bessern Absatz erzielte er, wenn er diese Eisenrückstände, in Packete von ca. 5 Kil. geformt, im Verhältniss von 10—20 Th. auf 100 Th. Roheisen beim Puddeln in dem Momente in den Puddelofen eintragen liess, wenn das Roheisen im stärksten Schäumen war. Dieser Zusatz wirkte besonders bei stark phosphorhaltigem Roheisen verbessernd auf die Qualität des erhaltenen Stabeisens und die Eisenproduktion pro Puddelofen wurde bedeutend erhöht. Ein ganz vorzügliches weisses Roheisen erhielt Verf., als er die Eisenrückstände im Verhältniss von 2 : 5 mit Drehspänen aus grauem Roheisen, die immer in hinreichender Menge zu beschaffen waren, im Kupolofen einschmolz. Nach England wurden ca. 800 Tonnen von diesen Eisenrückständen verkauft, zu welchem Zwecke, ist dem Verf. unbekannt geblieben.

Was den Kostenpunkt anbelangt, so stellte sich dieser bei den sehr gedrückten Eisenpreisen im J. 1869—1870 in Belgien ohne Generalkosten wie folgt heraus:

1000 Kilo	Weissblechabfälle . . .	à 60	Frcs. pro	100 Kilo	Frcs.	60	—
300 „	Salzsäure	à 3	„ „	100 „	„	9	—
30 „	Salpetersäure	à 50	„ „	100 „	„	15	—
35 „	altes Zink	à 30	„ „	100 „	„	10	50
	Arbeitslohn				„	20	—
	Kohlenverbrauch				„	2	50
					Ausgabe Frcs.	117	—
	Produkte:						
50 Kilo	Zinn als Zinnschwamm .	à 3	Frcs. pro	1 Kilo	Frcs.	150	—
800 „	Eisenrückstände . . .	à 3	„ „	100 „	„	24	—
					Einnahme Frcs.	174	—

Man sieht zugleich hieraus, dass es bei dieser Fabrikation hauptsächlich auf das Ausbringen an Zinn, auf den gut geleiteten Einkauf der Weissblechabfälle ankommt, denn bei den damaligen Eisenpreisen hätte ein Ausbringen von nur 3 Proc. Zinn nicht einmal die Generalkosten gedeckt.

IV. Statistica über Roheisenproduktion.

Roheisenproduktion der Verein. Staaten. Dem Secretär der *American Iron and Steel Association* sind von sämmtlichen Roheisenwerken der Verein. Staaten die Betriebsberichte für das Jahr 1873 zugegangen, wo-

nach derselbe (nach Mittheilungen von Ernst Klemm)[1]) folgenden statistischen Vergleich mit dem Jahr 1872 anstellt. Die Gesammtzahl der Hohöfen in den Ver. Staaten betrug Anfang 1874 662, wovon 50 im Jahr 1873 und 41 im Jahr 1872 gebaut wurden und beinahe zwei Drittel am 1. Jan. 1874 in Thätigkeit waren. Bis 1. Juli d. J. ist die Gesammtzahl auf 673 gestiegen, eine weitere Vermehrung von 53, welche im Bau begriffen sind, steht in baldiger Aussicht. Die jährliche Produktionsfähigkeit aller Hohöfen des Landes wurde am 1. Juli d. J. auf 4,500,000 Nett-Tons (à 907 Kil.; D. Redact.) abgeschätzt, während die wirkliche Produktion im Jahr 1872 2,854,558 und 1873 2,868,278 Nett-Tons betrug. Der Verbrauch wurde im Jahr 1872 zu 3,150,525 und 1873 zu 3,068,058 Nett-Tons geschätzt. Seit 1854 hat die Produktion von Koks-Roheisen beständig zugenommen, dagegen die von Holzkohlen-Roheisen abgenommen. Pennsylvanien mit 262 Hohöfen producirte beinahe die Hälfte des gesammten Roheisens, Ohio mit 88 Hohöfen $^1/_7$, New-York mit 53 Hohöfen über $^1/_{10}$ und diese drei Staaten nebst New-Jersey zusammen mehr als $^3/_4$. Das rasche Aufblühen der Eisenindustrie in den Verein. Staaten von 1854 an lässt sich am deutlichsten ersehen, wenn man die Produktion der Verein. Staaten mit der Englands vergleicht. Im Jahr 1854 betrug die Produktion von Roheisen in Grossbritannien 3,683,885 Tons, die der Verein. Staaten dagegen nur 736,218 Tons (beide zu 2000 Pfd. engl. pro Ton), im Jahr 1873 dagegen die von Grossbritannien 8,220,000 Tons und die der Verein. Staaten 2,868,278 Tons, sie ist also in England im Verhältniss von 37 zu 82, in den Verein. Staaten in dem von 37 zu 143 gewachsen oder, mit anderen Worten, die Produktion Englands hat sich ein wenig mehr als verdoppelt, die der Verein. Staaten vervierfacht. Die Fortschritte, welche die Eisenindustrie in den letzten Jahren gemacht hat, sind leicht begreiflich, wenn man das Wachsthum der Bevölkerung, die Vermehrung der Hilfsmaschinen und die Ausbreitung der Eisenbahnen in Betracht zieht. Von letzteren waren im Jahr 1866 in den Verein. Staaten 36827 engl. Mln. mit einem Anlagekapital von 1,915,000,000 Doll., im Jahr 1873 dagegen 71,565 Mln. mit einem Anlagekapital von 3,728,000,000 Doll. im Betriebe.

Die Roheisenproduktion in den Verein. Staaten von Nordamerika betrug nach den Zusammenstellungen des Secretairs des Amerikanischen Eisen- und Stahlinstituts[2]) in den Jahren:

1860	919,770	Tons à 1000 Kilo
1861	731,544	„ „ „ „
1862	787,682	„ „ „ „
1863	947,604	„ „ „ „
1864	1,135,996	„ „ „ „
1865	931,582	„ „ „ „
1866	1,350,343	„ „ „ „
1867	1,461,626	„ „ „ „
1868	1,603,000	„ „ „ „

1) Ernst Klemm, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 357.
2) Berggeist 1874 Nr. 104; Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 p. 181.

1869	1,916,641	Tons à 1000 Kilo
1870	1,865,000	" " " "
1871	1,912,608	" " " "
1872	2,830,070	" " " "
1873	2,695,434	" " " "

B. Stabeisenerzeugung.

P. Tunner[1]) lieferte wichtige Beiträge über den gegenwärtigen Standpunkt des mechanischen Puddelns. Das mechanische oder Maschinen-Puddeln hat durch den Danks'schen Ofen die allgemeine Aufmerksamkeit nicht nur in den Verein. Staaten von Nordamerika und in England, sondern desgleichen auch auf dem europäischen Continente, insbesondere in Frankreich, Belgien, Deutschland und Oesterreich erregt. In allen den genannten Staaten sind Versuche mit Danks'schen Oefen gemacht worden. Namentlich in England, wo dieser Gegenstand von dem *Iron and Steel Institute* in die Hand genommen wurde, ist darin mit aller Energie und Gründlichkeit vorgegangen worden und haben mehrere Firmen im Grossen sich mit Danks'schen Oefen eingerichtet. Nach Angabe von J. L. Bell, in seiner Präsidentenadresse, welche er bei Eröffnung der Sitzung des *Iron and Steel Institutes* in London am 6. Mai 1874 gehalten hat, sind diese Firmen folgende: a. Bolckow, Vanghan et Comp. in Middlesbrough, welche alsogleich (1871/2) zwei Danks'sche Versuchsöfen in Gang setzten. b. Hopkins, Gilkes and Comp. ebendaselbst, welche eine vollständige Hüttenanlage nach Danks'schem Principe errichteten, worin zwei Kupolöfen zum Vorschmelzen des Roheisens, 12 rotirende Oefen mit kräftigen Maschinen zum Luppenpressen und ein Luppenwalzwerk nach dem 3. Walzensystem enthalten sind. c. Die Erimus Iron Comp., gleichfalls in Middlesbrough, welche eine complete Hütte mit 12 Danks'schen Oefen bauten, zu der gegenwärtig noch die erforderlichen Vollendwalzwerke zur Fabrikation des fertigen Stabeisens hinzukommen. d. Die North of England Industrial Iron Comp. hat auf ihren Werken bei Stockton 8 Danks'sche Oefen mit allen dazu erforderlichen Maschinen zur Erzeugung der Puddelschienen errichtet. e. Zu diesen an dem Flusse Tees oder dessen Nähe gelegenen Hütten hat R. Heath im Norden von Staffordshire 6 Danks'sche Oefen errichtet.

Wesentlich unterstützt wurden diese Unternehmungen durch den Umstand, dass gerade in der Zeit, als der Danks'sche Ofen im Jahre 1871 bekannt und durch die eigens zu dessen Untersuchung nach Amerika gesendete Commission empfohlen worden ist, nicht allein die Arbeitslöhne auf eine bisher unbekannt gewesene Höhe gestiegen sind, sondern dass die nöthigen Arbeitshände zur Befriedigung der gesteigerten Anforderungen auf den Puddelhütten absolut nicht zu haben waren. In letzterer Zeit hat allerdings ein

1) P. Tunner, Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1874 XXII p. 239; Dingl. Journ. CCXIII p. 123; Polyt. Centralbl. 1874 p. 962; Chem. Centralbl. 1874 p. 489.

grösserer Rückschlag in der Beschäftigung wie in der Prosperität der Eisenwerke stattgefunden, aber nichtsdestoweniger muss auch jetzt, und zwar mehr als je, jede Erleichterung oder Verwohlfeilerung, welche das mechanische Puddeln gewährt, mit allem Eifer ergriffen werden. Bell sah sich jedoch zu dem Bekenntnisse gedrungen, dass die ursprünglichen Erwartungen von dem Danks'schen Maschinenpuddeln sich in England bisher nicht ganz erfüllt haben. Abgesehen von einigen Uebelständen in dem ursprünglichen Bewegungsmechanismus, die durch entsprechende Aenderungen grösstentheils gehoben worden sind, ist es hauptsächlich die geringe Dauer des inneren Ofenfutters, welche vom Anfange an und bis zur Stunde am meisten Anstand verursacht. Auf einer der genannten Anlagen ist deshalb das Danks'sche System nach einigen Betriebsmonaten wieder abgeworfen worden, während auf den übrigen zwar die Existenz von noch nicht überwundenen Schwierigkeiten zugegeben, aber dennoch in der Ueberzeugung fortgearbeitet wird, dass schliesslich ein entsprechender Erfolg erzielt werden wird. Es scheint diese echt englische Beharrlichkeit um desto mehr am Platze zu sein, als allenthalben zugegeben wird, dass die mit dem Danks'schen Maschinenpuddeln erzielte Eisenqualität, verglichen mit jener des Handpuddelns, eine vorzüglichere ist. Ohne Zweifel wird jeder rationelle Eisenhüttenmann in wie ausserhalb Englands dem entschiedenen Vorgehen des Iron and Steel Institute, wie dem beharrlichen Verfolgen dieses wichtigen Gegenstandes von Seite mehrerer englischer Firmen seine volle Anerkennung nicht versagen.

Von nicht minderem Interesse sind aber auch jene Versuche, welche neuerlichst mit dem Maschinenpuddeln nach einem von dem Danks'schen verschiedenen Principe in Angriff genommen worden sind. Zu diesen Versuchen gehört das Verfahren von Riley und Henley, welches auf den Pontnewynydd Iron Works, in der Nähe von Pontypool, angewendet wird. Der Herd dieses Puddelofens besteht aus einer kreisrunden Pfanne mit schiefen Seitenwänden, welche zur Aufnahme der Sinter- oder Schlackensohle bestimmt ist. Diese Pfanne ruht auf einer verticalen Spindel und kann durch einen einfachen Mechanismus in Rotation versetzt werden. Im Uebrigen ist dieser Puddelofen von einem gewöhnlichen wenig verschieden, nur sind die Umfangsplatten (der Mantel) in der Höhe des Bodens der genannten Pfanne durchbrochen, damit durch die zuströmende kalte Luft unter der Pfanne eine äussere Kühlung derselben bewirkt werden kann. Es dürfte ohne weitere Beschreibung klar sein, dass mit einem solchen in horizontaler Ebene rotirenden Puddelherde die Puddelarbeit selbst wesentlich erleichtert ist. Es wurde diese Idee von dem gegenwärtigen Assistenten an der Leobener Bergakademie, Joseph v. Ehrenwerth, schon vor mehreren Jahren ausgesprochen, in Oesterreich patentirt und war auf der Wiener Weltausstellung im Jahre 1873 im Pavillon von Kärnten in einem Modelle zur Anschauung gebracht, daher es nicht wohl einzusehen ist, worin bei der Vorrichtung von Riley und Henley das Neue besteht und worauf diese ein englisches Patent genommen haben. Aus der englischen Beschreibung scheint überhaupt hervorzugehen, dass die Genannten mit der Anwendung des Verfahrens noch kaum über die ersten Versuchsstadien hinausgekommen sind.

Ungleich wichtiger als die soeben berührte Vorrichtung präsentirt sich beim ersten Anblick die von Pernot, welche seit Kurzem auf den Eisenhütten Petin und Gaudet zu St. Chamond in Frankreich in Thätigkeit ist. Pernot wählte ebenfalls einen kreisrunden Puddelherd, welcher jedoch nicht in einer horizontalen, sondern in einer so stark nach der Arbeitsthür geneigten Ebene rotirt, dass ungefähr die Hälfte des Herdbodens, gegenüber der Arbeitsthür, von dem eine horizontale Lage einnehmenden geschmolzenen Eisen unbedeckt bleibt. Durch diese Aenderung in der Lage des rotirenden Herdes werden offenbar wesentliche Vortheile erreicht. Der vom Metallbade unbedeckt bleibende Herdtheil wird von der Flamme unmittelbar erhitzt und oxydirt, und durch dessen bei der Rotation beständig wieder unter das Eisenbad geführte Lage wird das Puddeln bewirkt, und zwar um so vollkommener, als bei der Rotation, theils durch Adhäsion, theils durch die Centrifugalkraft, das flüssige Eisen veranlasst wird, in einer dünnen Belegung am Herde aufzusteigen, wodurch die der Oxydation ausgesetzte Oberfläche desselben bedeutend vermehrt wird. Es ist in dieser Beziehung nahezu dasselbe erreicht wie bei dem Danks'schen Ofen. Mit dem kreisrunden Herdboden ist an dessen Rande eine Kranzleiste verbunden, welche die Lager für mehrere Gleitrollen trägt, während im Centrum desselben rechtwinklig die Drehungsaxe befestigt ist. Unter dem Herdboden befindet sich, auf einem Wagengestelle mit zwei Paar Rädern von ungleichem Durchmesser ruhend, eine gleich dem Herdboden geneigte Eisenplatte, welche mit der ringförmigen Laufbahn für die Gleitrollen und mit dem Lager für die Drehungsachse versehen ist. Das Wagengestelle ruht mit seinen Rändern auf einer Eisenbahn, wodurch das Ganze sammt dem Herdboden auf der hinteren Seite des Ofens hinausgeschoben und resp. wieder eingefahren werden kann. Zur Vermittelung der Drehung des Herdes ist an der Kranzleiste eine Verzahnung angebracht, in welche eine Schraube ohne Ende eingreift, die ihrerseits mit Riemenscheiben in bekannter Art und Weise in Rotation versetzt werden kann. Gewöhnlich macht der Herd während des Puddelns per Minute 5—6 Umdrehungen. Die übrigen Einrichtungen des Ofens bleiben die eines gewöhnlichen Puddelofens, was insbesondere von der Arbeitsthüre gilt, daher nach erreichter Gaarung, wie bei einem Handpuddelofen die Luppen, und zwar stets vor der Arbeitsthüre, in beliebiger Grösse oder Anzahl gebildet und herausgeholt werden können. Das Drücken der Luppen, wie überhaupt die ganze weitere Procedur, bleibt sonach die gewöhnliche, wodurch die Anwendung dieses mechanischen Puddelns nach Pernot auf einer bestehenden Hütte, gegenüber dem Maschinenpuddeln nach Danks, ausserordentlich erleichtert ist. Der erste nach Pernot's Principe auf den Hütten von Petin und Gaudet eingerichtete Versuchsofen war nur für Chargen von 300 Kilogrm. (6 Ctr.) berechnet; allein es zeigte sich bald, dass der ganze Verlauf des Processes sich mit Chargen zu 400 Kilogrm. gleich gut oder noch besser stellen müsse, wenn der rotirende Herd die nöthige Grösse erhält. Neuerlichst empfiehlt Pernot, dass diese Oefen zur Aufnahme von Chargen zu 800—1000 Kilogrm. eingerichtet werden, und glaubt, dass die Operation mit diesen grossen Chargen bei unverändertem Feuerraume gleich vollkommen verlaufen würde, indem

die Hitze durch das rasche Verbrennen von Silicium und der Kohle des Roheisens, ähnlich wie bei dem Bessemern, wesentlich vermehrt werden müsste. Das nach Pernot's Methode producirte Puddeleisen soll anerkannt von besserer Qualität sein, als das aus demselben Roheisen in einem gewöhnlichen Puddelofen dargestellte. Es bietet Pernot's Ofen in dieser Beziehung nahezu die gleichen Vortheile, wie Danks' Ofen, indem das mechanische Bearbeiten der flüssigen Eisenmasse bei diesen Oefen gleich vollkommen durch die regelmässige Rotation des Ofens bewirkt wird.

Die Oekonomie bei Pernot's Ofen ist ingleichen eine sehr günstige, da bei der gleichen Zahl von Arbeitshänden schon mit den bisherigen kleineren Oefen die Produktionsmenge oft mehr als das Doppelte von einem gewöhnlichen Ofen erreicht. Der Kohlenverbrauch stellt sich bei Verarbeitung von grauem Roheisen nur auf 12 Hektoliter, wogegen in den gewöhnlichen Puddelöfen oft 16—17 gebraucht werden. Der Herd leidet nicht so stark und ist viel leichter zu repariren als beim Danks'schen Ofen, was ein grosser Vortheil des ersteren ist. Selbstverständlich können bei Pernot's Ofen, wie bei jenem von Danks, einzelne Theile mit Wasserkühlungen geschützt werden. Endlich soll auch der Metallverlust sehr gering sein, bei Chargen zu 500 Kilogrm. nicht mehr als 4 Proc. betragen, während er in den alten Oefen ungefähr 10 Proc. erreicht.

Th. M. Drown[1]) theilt seine Erfahrungen über die zufälligen Ergebnisse von Danks' Puddelverfahren[2]) mit. Bemerkenswerth seien schon die gewöhnlichen Resultate von Danks' Puddelverfahren, aber mehrere ungewöhnliche und zufällige Ergebnisse desselben dürften, wegen ihres inneren Werthes und der darin enthaltenen Belehrung, sorgfältig studirt zu werden verdienen. Der Erfolg des Danks'schen Puddler's ist vorzüglich abhängig von der Natur der Ausführung der Ofenwände und der Art, wie selbige mit der Mauer des sich im Kreise bewegenden Herdes verbunden ist. Ist eine solche Ausfütterung hergerichtet, so lässt sich der Erfolg der Vorrichtung mit Leichtigkeit vorhersagen. Andere wichtige Resultate sind indess mit dieser Maschine erlangt, die nicht vorauszusehen waren, obgleich sie leicht und klar darzulegen sind; hierher sind erhöheter Ertrag von Schmiedeeisen, im Vergleich zum eingesetzten Roheisen, und Ausscheidung des Phosphors zu rechnen, welche letztere, wenn auch nicht ganz vollständig, doch bei Weitem erfolgreicher ist, als bei dem Handpuddelverfahren. Hinsichtlich des erhöheten Ausbringens kann diese Erwartung mit Sicherheit gehegt werden, wenn man den Puddelprocess von der Seite betrachtet, dass er in der Oxydation der Kohle und des Siliciums des Roheisens besteht, und zwar durch den Sauerstoff des Eisenoxydes. Dass dieses Resultat der theoretischen Berechnung beim Danks'schen Puddelofen entspricht, wie dies niemals bei dem sorgfältigsten Puddeln mit der Hand erreicht werden kann, liegt klar vor, da die Berührung des geschmolzenen Roheisens mit dem Eisen-

1) Th. M. Drown, Engin. and Min. Journ. XVI Nr. 5; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1873 p. 456; Chem. Centralbl. 1874 p. 107.
2) Jahresbericht 1872 p. 59, 63 u. 70; 1873 p. 74, 78.

oxyd bei Weitem inniger und vollständiger geschieht, als es in irgend einem andern Falle zu erzielen sein möchte.

Der Erfolg des Puddelns in der Danks'schen Vorrichtung mag nach zwei verschiedenen Richtungen betrachtet werden: erstens, die Entfernung der Kohle, des Siliciums und des Phosphors aus dem Roheisen, der Hauptgegenstand, und zweitens, die Darstellung des Schmiedeeisens direct aus dem Erze, welches doch eigentlich nur ein zufälliges Resultat ist. Einsichtige Metallurgen, sobald sie mit dieser wichtigen Thatsache bekannt wurden, waren von der tiefen Wichtigkeit und dem grossen Werthe derselben ganz durchdrungen, mehr als die Erreichung eines vervollkommneten Puddelprocesses erwarten liess. Eine neue Methode war dadurch angeregt, um das bisherige Problem zu lösen, direkt aus Eisenerz Schmiedeeisen und Stahl zu produciren. Es sei allerdings wahr, dass die Vorgänge bei dem neuen Verfahren nicht so leicht in Praxis nachzuahmen sind, denn im ersteren Falle wäre die Reduktion durch flüssige Kohle und Silicium bewirkt, was viel intensiver wirken muss, als wenn dieselben Elemente im festen Zustande gewesen wären. Die Versuche von Siemens beweisen indess, dass die Einwirkung der festen Kohle bei einer hohen Temperatur sehr energisch ist, und die Vergleichung eines sich drehenden Herdes mit dem Siemens-Ofen hat Resultate ergeben, die uns zu der Hoffnung berechtigen, dass eine praktische Lösung der Aufgabe: aus Erzen direkt Schmiedeeisen und Stahl herzustellen, ohne die zwischenliegende Erzeugung von Schwamm nöthig zu machen, gefunden werde. Die ökonomische Seite dieser Frage kann jetzt noch nicht als festgestellt betrachtet werden, obgleich Siemens erstaunenswerth niedrige Zahlen für den Verbrauch an Material angiebt.

In P. Tunner's Arbeit[1]) ist dieser Gegenstand vom wirthschaftlichen Standpunkte beleuchtet, und setzt der Autor kein günstiges Resultat voraus, wie denn auch für Oesterreich dies um so mehr zu befürchten, als es Mangel an reinen und reichen Erzen habe, die doch die einzig brauchbaren zu diesem Processe seien. Tunner sagt, dass, wenn die Operation zuerst bei hoher Temperatur vollführt werden könne, wenn ferner ein dem Roheisen sich näherndes Produkt mit Schlacke, die arm an Eisen, zu produciren sei, — ein besseres Resultat erzielt werden dürfte, als von der vollständigen Reduktion des Erzes zu erwarten steht. Dieser Gewinn möchte indess durch den erhöheten Betrag des erforderlichen Brennmateriales bei Weitem aufgewogen werden. Gewiss ist, dass eine vollständige Reduktion des Erzes nur unter der Bedingung einer sehr hohen Temperatur zu erlangen, und dass der Abgang an Eisen durch die Schlacke oder dergleichen Veranlassung direkt abhängig von dem Kieselsäuregehalt des Erzes ist. Es kann unmöglich der Verlust an Eisen als Silicat vermieden werden, wenn nicht ähnliche Verhältnisse wie beim Hohofen eintreten. Es scheint sicher zu sein, dass die Wirksamkeit der Danks'schen Maschine beim Puddeln von der innigen Berührung des geschmolzenen Roheisens mit der Ausfütterung abhängig ist. Es bleibt sehr fraglich, ob diese Wirksamkeit dieselbe sein würde, wenn die

1) d. Jahresbericht p. 60.

Ausfütterung aus einem dem Zweck widerstrebenden oder wenigstens nicht befördernden Material bestände und die erforderliche Menge Eisenoxyd mit dem Roheisen auf dem sich umdrehenden Herde chargirt würde. Obgleich in der gewöhnlichen Praxis Eisenschlacke mit dem Roheisen chargirt wird, so kann doch vernünftigerweise angenommen werden, dass gerade das Eisenerz der Ausfütterung die wichtigste Rolle bei der Oxydation der Kohle und des Siliciumgehalts spielt. Wenn diese Ansicht die richtige ist, so geht daraus hervor, dass da, wo Danks' Puddler in Gebrauch steht, um den entgegengesetzten Process vom Puddeln, z. B. Desoxydation, zu vollführen, das reducirende Agens — Kohle — in der Ausfütterung enthalten sein müsse. Siemens behauptet, eine wirksame Reduktion erreicht zu haben durch eine Mischung von geschmolzenem Erz mit Kohle in einem sich umdrehenden Ofen, der mit einem feuerbeständigen Material — namentlich Bauxit — etwas Graphit enthaltend, ausgefüttert ist. Hiernach scheint es wahrscheinlich, dass, wäre die Ausfütterung mit Kohle oder Koks angereichert, die Reduktion des Erzes viel gleichartiger und regelrechter ausgefallen sein würde. Wie eine solche Ofenausfütterung hergestellt werden müsse, liegt dem Verf. ferne, aber dass ein grosser Gehalt an kohligen Substanzen darin sein müsse, wenn die Ofenausfütterung den Ansprüchen genügen soll, ist nicht zu bezweifeln; dass sie auch öfters erneuert werden muss, scheint ebenfalls ausser Zweifel zu sein. Der verhältnissmässig grosse Phosphorgehalt, welcher durch das Danks'sche Puddelverfahren entfernt wird, liegt erstens in der innigen Berührung des Ofeninhaltes mit dem Eisenoxyd der Ausfütterung und in dem Ueberfluss an basischer Schlacke, ohne Zweifel aber auch in der Thatsache, dass die Schlacke im anfänglichen Stadium des Processes abgezapft wird, bevor das Kochen beginnt. Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Entfernung des Phosphors bei der Umwandlung des Roheisens in Schmiedeeisen sowohl beim Puddel- als auch beim Bessemer-Process zunächst von der Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure in der Schlacke abhängig ist. Die praktische Schwierigkeit liegt nicht in der Oxydation des Phosphors, sondern in der Verhinderung der Phosphorsäure, sich wieder zu reduciren. Um dieses zu vermeiden, muss man einen reichlichen Vorrath von basischer Schlacke haben. Durch den gewöhnlichen Puddelprocess ist es schon ausser Zweifel gestellt, dass Phosphor am besten entfernt wird, wenn eine Anwendung von Eisenoxyd im Ueberschusse stattfindet. In Danks' Puddler ist immer ein solcher vorhanden, dessen Berührung mit den Oxydationsprodukten des Roheisens so innig ist, dass eine noch vollständigere und durchgreifendere Wirkung zu erwarten sein möchte. Ob irgend etwas von der Phosphorsäure bei einer hohen Temperatur reducirt wird, insofern der Schlacke gestattet ist, während des ganzen Processes auf dem Herde zu verbleiben, erscheint zweifelhaft, obgleich diese Procedur wahrscheinlich eine bedeutende Zerstörung der Ausfütterung veranlassen würde. Der Bessemer-Process ist ein bemerkenswerthes Beispiel von dem Nichtzurückhalten der Phosphorsäure in der Schlacke. Dabei ist es unmöglich, eine basische Schlacke zu erhalten, wenn die Ausfütterung des Converters kieselreich ist.

Aber nicht allein ist ein hoher Grad der basischen Beschaffenheit der

Schlacke günstig für die Zurückhaltung der Phosphorsäure, sondern die stärkeren Basen sind auch wirksamer, als die schwächeren. Die energische Wirkung des Natrons — früher in der Form von Natriumnitrat [1]) bei dem Hargreaves- und Heaton-Processe angewendet — ist allgemein bekannt, da sie sich sehr klar herausgestellt hat. Kalk ist zum Entfernen des Phosphors in verschiedenen Verbindungen gebraucht worden, z. B. Chlorid und Fluorid. Th. Scheerer [2]) hat den Gebrauch von Chlornatrium und Chlorcalcium vorgeschlagen. Ein grosser Theil der schwankenden Theorien, hinsichtlich der Entfernung des Phosphors, ist befriedigend gelöst; die Entfernung des Phosphors als flüchtige Verbindung ist die Lieblingsmethode Mancher gewesen. Damit erreichte Erfolge scheinen aber dem Vorhandensein einer basischen Schlacke zugeschrieben werden zu müssen. Ist diese Ansicht die richtige und zeigt sich die Wirkung der Danks'-Maschine so, wie wir vorausgesetzt haben, dann dürfte noch ein günstigeres Resultat bezüglich Entfernung des Phosphors aus dem Roheisen im Danks'-Puddelofen zu erwarten sein, wenn man die Ausfütterung des Ofens durch Hinzufügung von Alkalien und alkalischen Erden noch wirksamer machte. Es kann kein gerechtfertigter Zweifel vorliegen, dass bei einer Ausfütterung, die aus einer Mischung von Eisenerz und Kalk, möglicher Weise auch von Soda besteht, die Entfernung des Phosphors nahezu eine vollkommene sein würde.

Ueber das mechanische Puddeln in Pernot's Ofen liegen folgende Mittheilungen [3]) vor. Der hohe Werth des Danks'schen Ofens ist über allen Zweifel erhaben, aber man ist noch darüber aus, zweckmässige Apparate zu construiren, welche zum Zängen und Walzen der grossen Luppen von 400—500 Kilogrm. Gewicht erforderlich sind. Nach den Resultaten der Werke von Carlton und Erimus in England bietet der Danksofen nachstehende Vortheile: es bedarf keiner geübten Puddler und geringerer Löhne, als beim gewöhnlichen Puddeln; die Produktion ist etwa die 5fache eines gewöhnlichen Ofens; das Produkt ist wegen besserer Qualität um 25 Frcs. pro Ton. Barren theurer zu verkaufen; die Arbeit ist weniger penibel und man spart an Brennmaterial. Als Nachtheile sind zu verzeichnen: sehr bedeutende Anlagekosten, höchst störender Einfluss eines Unfalls am gigantischen Zänge- oder Walzwerk auf den Betrieb (man hat zwar zu Darlington einen Apparat zur Zertheilung der grossen Luppen in mehrere Stücke construirt, um diese dann in gewöhnlicher Weise zängen und walzen zu können, aber die Erfahrung muss denselben erst sanctioniren); die Nichtnutzbarkeit der alten Puddelöfen, deren vollständige Beseitigung eine Danksofenanlage verlangt. Diese Uebelstände besitzt der Pernot'sche rotirende Ofen nicht, sondern lässt die Beibehaltung des Materials und namentlich die Herstellung kleinerer, vielfach im Handel begehrter Barren mit den gewöhnlichen Apparaten zu, spart bedeutend an Brennmaterial und Arbeitslöhnen und hat bei besserer Eisenqualität eine grössere Produktion, als ein gewöhn-

1) Jahresbericht 1868 p. 87 u. 88; 1869 p. 84; 1870 p. 60.
2) Jahresbericht 1871 p. 77; 1872 p. 9.
3) Pernot, Revue universelle 1874 XXXV Nr. I p. 199; Polyt. Centralbl. 1874 p. 731; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 201.

licher Puddelofen. Die Einrichtung desselben ist dadurch charakterisirt, dass in einem gewöhnlichen Unterwind-Puddelofen die Herdpfanne geneigt ist und an einer durch Zahnrad und Schnecke bewegten Achse zur Rotation gebracht wird. Der in der Höhe befindliche Herdtheil wird dann von der über die geneigte Feuerbrücke tretenden Flamme getroffen und es tritt hier Oxydation ein, während beim Herabgehen im tiefer befindlichen Bade das Frischen stattfindet. Auf diese Weise erfolgt ein regelmässigeres und kräftigeres Rühren als in einem gewöhnlichen Puddelofen. Der ganze Herd ruht auf einem Wagen, welcher ein Vorziehen desselben behufs der Reparatur gestattet. Der Ofen zu Saint-Chamond (Werk der Herren Petin und Gaudet) liefert wöchentlich 25000 Kilogrm. gefrischtes Eisen gegen 12000 Kilogrm. im gewöhnlichen Ofen, Einsatz 1070 statt 1030 Kilogrm., Verminderung des Kohlenverbrauchs von 1500 auf 1200 Kilogrm., totale Ersparung ca. 21 bis 22 Frcs. per Tonne. Es sei noch bemerkt, dass schon früher Maudslay einen Puddelofen mit geneigtem Herd auf einem Wagen versucht hat, ohne jedoch über die Schwierigkeit, welche den ersten Versuchen anhaften, hinwegzukommen, ähnlich wie es Menelaus mit dem Danksofen gegangen ist. Maudslay hatte besonders grosse Schwierigkeiten bei Vereinigung der rotirenden Sohle und der Herdwände, die Pernot hauptsächlich durch erhitzten Unterwind beseitigt hat.

Lasserre[1]) lieferte eine ausführliche Beschreibung des Danks'schen Ofens[2]).

Zur Erleichterung des Zusatzes von Wolfram zu Eisen und Stahl stellt C. M. L. Biermann[3]) in Hannover neuerdings Legirungen her, welche 20—50 Proc. Wolfram und $1^1/_2$—6 Proc. Mangan enthalten. Die als Zusatz zum Stahl zu verwendende Legirung wird zu 24 Sgr. pro Proc. Wolframmetall im Centner berechnet, die als Zusatz zu Eisen zu verwendende mit 16 Sgr. pro Proc. Wolfram; beide werden in Blockform geliefert. Eine Legirung mit 50 Proc. Wolframmangan für Stahl würde 50 : 24 Sgr., also 40 Thlr. pro Ctr. kosten und wenn dem Stahl $2^1/_2$ Proc. Wolfram zugesetzt werden, so würde der Ctr. um 2 Thlr. vertheuert werden, abgesehen davon, dass die entstehende Legirung 105 anstatt 100 Pfd. wiegt.

F. Hahn[4]) (in Berlin) liess sich (für England) ein Patent auf die Darstellung von Schmiedeeisen (und Stahl) ertheilen. Es handelt sich in diesem Verfahren um die direkte Ueberführung des aus den Erzen freiwerdenden Roheisens in Stahl und Schmiedeeisen. Das im Fluss befindliche Rohmaterial strömt aus dem Hohofen in eine Kammer, in welche mittelst Gebläse atmosphärische Luft eingeführt wird, und die mit einer Anzahl Querstangen aus feuerfestem Thone versehen ist, um das geschmolzene Metall schauerförmig zu zertheilen, wodurch es mit dem Sauerstoff der eingeblasenen

1) Lasserre, Bullet. de l'industrie minérale 1873 II p. 591; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 Nr. 8 p. 65; Chem. Centralbl. 1874 p. 153.
2) Jahresbericht 1872 p. 59, 63 u. 70; 1873 p. 74 u. 78.
3) C. M. L. Biermann, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 247; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 279.
4) F. Hahn, Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1874. p. 1030.

Luft in innige Berührung gebracht und so von einer überschüssigen Kohle und zum Theil auch einigen seiner Verunreinigungen befreit wird.

Verbesserungen in der Eisenfabrikation liess sich Parkes[1]) (für England) patentiren. Dieselben bestehen in dem Zusatze von Nickel oder Kupfer, oder Legirungen dieser Metalle, bei dem Bessemer-Process. Man entkohlt so weit wie möglich, fügt nur die Hälfte der gewöhnlich angewendeten Menge Spiegeleisen und ca. $^1/_8$ Proc. der angegebenen Metalle zu. Die anzuwendende Menge der letzteren hängt von der Bestimmung des Eisens ab; wenn es gewalzt werden soll, so darf man 1 Thl. Metall auf 60 Thl. Eisen nicht überschreiten. Der Patentinhaber setzt dem Eisen in gewissen Fällen grosse Mengen Phosphor zu, um schöne Gussstücke zu erzielen. Das letztere Produkt zeichnet sich durch die fast vollständige Abwesenheit von Kohle aus.

J. J. Harrop und W. Corbett[2]) liessen sich Verbesserungen im Puddelprocesse (für England) patentiren. Der Rührstab des Arbeiters besteht aus einer Röhre, durch welche atmosphärische Luft, oder Luft und Wasserdampf, in die geschmolzene Metallmasse, behufs Oxydirens der Unreinigkeiten, eingeführt werden kann. Auch wird das Heizen zweier Oefen von einem Feuerherde aus vorgeschlagen.

Gerhardt's Process der direkten Eisendarstellung[3]), der seit kurzer Zeit aufgekommen, besteht wesentlich im Folgenden: Erz wird mit Flussmitteln und Kohlenstoff, letzterer zum Theil in Form von Theer, zusammengemengt, aus dem Gemenge Ziegel geformt und diese im Puddelofen auf eine Eisenluppe bei bedeutender Ersparung an Brennmaterial und Zeitabkürzung verarbeitet. Auf 1 Tonne fertiges Eisen soll man nur 3300 Kilogrm. Steinkohlen verbrauchen. Näheres über den neuen Process muss noch abgewartet werden.

Boistel[4]) bespricht die Verwendbarkeit der Pyritabbrände (Röstrückstände von Schwefelkies) zur Fabrikation von Schmiedeeisen.

Reinigung des Eisens mittelst Elektricität. Es ist wiederholt, aber bislang vergeblich versucht worden, flüssiges Eisen mittelst des elektrischen Stromes in der Weise zu reinigen, dass reines Eisen an dem einen Pol zurückbleibt, während sich Schwefel, Phosphor, Silicium und Kohlenstoff an den andern Pol begeben. Dieses Problem wollen Ehrmann und Fourquignon[5]) (in Frankreich) mittelst einer starken elektromagne-

---

1) Parkes, Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1873 p. 1272.

2) J. J. Harrop u. W. Corbett, Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1873 p. 1475.

3) Gerhardt, Deutscher Engineer 1874 Nr. 17; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 183.

4) Boistel, Bullet. de la soc. chim. 1873 XX Nr. 6 et 7 p. 325.

5) Ehrmann u. Fourquignon, Journ. of the Iron and Steel Institute 1873 Vol. I Nr. 2 p. 236; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 346.

tischen Maschine jetzt gelöst haben [1]). Es bleibt aber im höchsten Grade fraglich, ob sich die Sache im Grossen bewähren wird.

Jordan [2]) theilt seine Ansichten mit über das Schweissen des Eisens. Dasselbe scheint dadurch vor sich zu gehen, dass zwei weissglühende Stücke zusammengebracht, durch den Schlag des Hammers oder den Druck des Walzwerkes oberflächlich flüssig werden und sich vereinigen, indem das Eisen beim Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand sich ausdehnt. Phosphorhaltiges Eisen schweisst leichter, als reines, wegen seines niedrigeren Schmelzpunktes. Auch schweisst aus diesem Grunde Stahl bei niedrigerer Temperatur als Eisen. Das Eisen geht aus dem Puddelofen krystallinisch hervor, wird aber amorph beim Zängen und Schweissen. Nach Favre und Silbermann, sowie nach Ditle entlassen Körper beim Krystallisiren Wärme und absorbiren solche beim Uebergang aus dem krystallinischen in den amorphen Zustand. Ob dieses auch beim Eisen der Fall, ist noch eine unbeantwortete Frage. Ueberall ist noch die Molekular-Mechanik in ihrer Kindheit und bietet ein reiches Feld für Forschungen. Namentlich ist noch hinsichtlich des Eisens Vieles aufzuklären.

Caron [3]), bringt über das krystallisirte oder verbrannte Eisen folgende Notizen [4]). Angestellten Versuchen zufolge rührt der krystallinische Zustand von verbranntem Eisen nicht von einer Sauerstoffaufnahme her, auch vermag Frost das Eisen nicht krystallinisch zu machen, sondern jedesmal, wenn ein Eisenstab bei Einwirkung einer Kraft zerbricht und der Bruch krystallinisch erscheint, kann man überzeugt sein, dass diese Structur schon im Eisen vorhanden war, meist in Folge fehlerhafter Fabrikationsweise.

Es ist allgemein bekannt, dass die Textur des Schmiedeeisens durch Erschütterungen eine Aenderung erleidet und aus dem sehnigen in den krystallinischen Zustand übergeht. Minder bekannt dürfte es sein, dass eine ähnliche Veränderung wenigstens oberflächlich vor sich geht, wenn sehniges Schmiedeeisen erhitzt oder geglüht und plötzlich abgekühlt wird. Kick [5]) hat bestes steyrisches Kesselblech in einem Muffelofen erhitzt, und zwar *nicht* aber nahe bis zur Glühhitze, und dann abgeschreckt. Beim Bruche zeigte sich eine fast 1 Millim. dicke krystallinische Schichte, welche aussen lag, während die weiter innen liegenden Partien den schönsten hackigen Bruch darboten, wie vor dem Erhitzen die ganze Bruchfläche. Bei einem zweiten Versuche wurde ein anderes Probestück desselben Materiales zur hellen Rothglühhitze gebracht, in Wasser abgelöscht und gebrochen. Auch hier zeigte sich die krystallinische Schichte an der Ober-

---

1) Vergl. ferner Johnson, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 742.

2) Jordan, Revue universelle 1874 Nr. 3 p. 500; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 204.

3) H. Caron, Revue universelle 1874 p. 450; Compt. rend. LXXVII p. 1205; Deutsche Industriezeit. 1873 p. 476; American Chemist 1874 IV Nr. 9 p. 352.

4) Vergl. Jahresbericht 1861 p. 36 u. 37; 1862 p. 44; 1872 p. 27 u. 28.

5) Kick, Techn. Blätter 1874 p. 127; Dingl. Journ. CCXIII p. 358.

fläche und zwar noch deutlicher. Die Probestücke hatten eine Dicke von 10 Millim. Macht man diese Versuche mit dünnem Blech, so ist die Texturänderung eine die ganze Bruchfläche umfassende, wie dies leicht begreiflich ist.

Nachdem der Uebergang aus der sehnigen zur körnigen Structur mit einer Verminderung der Festigkeit verknüpft ist, so dürfte obige Thatsache auch bei dem Betriebe von Dampfkesseln Beachtung verdienen. Befinden sich leere Kessel längere Zeit (nach dem Ausblasen) zwischen dem heissen Mauerwerk und werden sie dann mit kaltem Wasser gespeist, so muss sich nebst den schädlichen Contractionen auch eine Molecularveränderung an der Innenfläche des Kessels einstellen.

J. Jamin[1]) stellte Untersuchungen an über die Modifikationen der Stärke des Magnetismus durch Härten und Anlassen des Stahles.

C. Künzel[2]) bespricht das zuweilen sich bildende chlorhaltige Eisen. Werden Abschnitte von feinen Eisenblechen, die nicht in Säuren abgebeizt waren, zusammengeschweisst, so giebt dies meist ein besseres Eisen als die ursprüngliche Qualität der Bleche; schweisst man dagegen Abschnitte von derselben Blechqualität zusammen, die aber vorher in Salzsäure abgebeizt wurden, so erhält man ein viel schlechteres Eisen als die ursprüngliche Qualität der Bleche, das Eisen hat eine geringe Menge Chlor aufgenommen und ist kaltbrüchig geworden. Verf. hat in den Jahren 1869 und 70 in Val benoit bei Lüttich ca. 1 Million Kilogrm. Weissblechabfälle durch Ausziehen mit Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure auf Eisen und Zinn verarbeitet. Die ausgezogenen Eisenrückstände waren vollkommen zinnfrei und obgleich doch für die Weissblechdarstellung stets ein vorzügliches Eisen verwendet wird, erhielt man damit in den meisten Fällen ein Eisen von sehr untergeordneter Qualität. Die zinnfreien Eisenrückstände, einfach in Packete geformt und im Schweissofen zusammengeschweisst, walzten sich ganz vorzüglich gut und das resultirende Eisen hatte eine schöne glatte Oberfläche, war aber in Folge eines gewissen Chlorgehaltes im höchsten Grade kaltbrüchig. Uebrigens war das Walzen dieser Eisenpackete in Folge zeitweiligen raketenartigen Entweichens von Eisenchlorid einem Feuerwerke ähnlich. Ein besseres, oft ein ausgezeichnetes Resultat erzielte Verf., als er, diese Eisenrückstände während des Puddelprocesses und zwar in dem Augenblicke in den Puddelofen in Partien von 20—40 Kilogrm. werfen liess, wenn die Charge im stärksten Schäumen war; besonders war das Resultat vorzüglich beim Puddeln phosphorhaltigen Roheisens, nicht allein, dass man aus phosphorhaltigem Roheisen ein besseres Produkt erhielt, sondern man konnte auch 1 oder 2 Chargen pro 24 Stunden mehr in einem Ofen puddeln. War dagegen das zu puddelnde Roheisen phosphorarm oder phosphorfrei, so machte der Zusatz der chlorhaltigen Eisenabfälle das Produkt, weil chlorhaltig, schlechter. Chlor und Phosphor können gleichzeitig in einem Metalle

1) J. Jamin, Compt. rend. LXXVII p. 89; Dingl. Journ. CCX p. 12.
2) C. Künzel, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 7; Polyt. Centralbl. 1874 p. 537.

und speciell im Eisen nicht existiren, deshalb lässt sich Phosphor stets durch Chlor aus den Metallen entfernen und die von Th. Scheerer[1]) in Freiberg herrührende Methode, den Phosphor beim Puddeln zu eliminiren, dürfte jedenfalls für die Eisenfabrikation von grossem Nutzen sein, wenn man es so weit bringen kann, die Zugabe der chlorentwickelnden Agentien jederzeit genau nach dem Phosphorgehalte des zu reinigenden Eisens zu reguliren; denn wird mehr Chlor als zur Entphosphorung des Eisens nöthig ist, eingeführt, so kann das Eisen, weil chlorhaltig, schlecht werden.

Darstellung von Eisenschwamm[2]). In England auf den Bede-Kupferwerken stellt man Eisenschwamm zum Fällen des Kupfers, welches aus Schwefelkiesrückständen extrahirt worden in einem für Reduktionsprocesse sonst nicht geeigneten und wegen hohen Brennstoffaufwandes bekannten Apparate, einem Flammofen dar. Die mit feingemahlener Kohle vermengten Rückstände werden 20—40 Stunden in Flammöfen erhitzt, über deren Herd sowohl als unter demselben die Flamme streicht. Man zieht dann durch in ein Gewölbe unter dem Herd von demselben einmündende Röhren, während des Glühens bedeckt, die Masse in mit Deckeln zu verschliessende Eisenkästen, in denen der Eisenschwamm bei Luftabschluss sich abkühlt. Blair[3]) (in Pittsburg) stellt Eisenschwamm bei weniger Brennmaterialverbrauch in einem stehenden gusseisernen Cylinder von 36 Zoll Weite dar, in welchen eine 8 Fuss hohe und 28 Zoll weite innen mit Thon überkleidete Röhre eingelassen ist. In dem Zwischenraum zwischen Cylinder und Röhre von 4 Zoll Breite geht das mit Kohlenpulver gemischte Eisenerz in Hagelkorngrösse nieder. Das bei Reduktion des Erzes gebildete Kohlenoxydgas steigt in dem ringförmigen Raume aufwärts, dann in der Röhre nieder und wird hier mittelst zugeführter Luft verbrannt. Der Eisenschwamm wird von Zeit zu Zeit nach unten abgelassen. Man braucht nur $^1/_3$—$^1/_4$ von dem Brennstoff, welcher für Flammöfen erforderlich ist, und zwar für 1 Tonne Eisen $^1/_3$ Tonne Brennmaterial zur Reduktion und $^1/_3$ Tonne zur Gaserzeugung.

C. Stahlerzeugung.

J. Birch[4]) liess sich (in England) Verbesserungen in der Stahlfabrikation patentiren. Bekanntlich kann für Bessemerstahl nur ein von Schwefel und Phosphor so gut wie absolut freies Roheisen verwendet werden. Vielfältige Versuche, diese Bestandtheile aus dem Rohmateriale, bevor es dem Bessemerprocesse unterworfen wird, fortzuschaffen, haben sich bisher wenig erfolgreich gezeigt. Patentinhaber schlägt nun vor, das zum Eliminiren der genannten zwei Stoffe anzuwendende Oxydationsmittel (ein metallisches Oxyd, oder ein alkalisches oder erdiges Chlorid und dergl.)

1) Vergl. Jahresbericht 1871 p. 77; 1872 p. 9.
2) Vergl. Jahresbericht 1872 p. 165.
3) Engineer- and Min. Journ. 1874 XVI Nr. 25; XVII Nr. 1; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 179.
4) J. Birch, Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1873 p. 1476.

nach dem Ausblasen des Eisens d. h. nach der Verminderung seines Kohlenstoffgehaltes zuzusetzen. Auch wird, in zweiter Ordnung, ein eigenthümlicher Herd für diesen letzteren Process empfohlen, — doch ist irgend einer der üblichen Umschmelzherde tauglich. Eben so auch Brooks [1]). Der Erfinder erhält einen Stahl, den er Schweissstahl (*acier de soudage*) nennt, indem er im Tiegel zusammenschmilzt: 34 Kilogrm. Stabeisen, 400 Grm. Wolfram, 230 Grm. Holzkohle, 84 Grm. Mangan und 230 Grm. Flussspath. Ersetzt man das Wolfram durch 700 Grm. wolframsauren Kalk, so erhält man eine bessere Qualität.

Der Ofen zur directen Stahlbereitung nach dem Verfahren von Ponsard wurde in England patentirt [2]). Der Ofen besteht aus zwei Theilen: 1) aus einer geneigten Sohle, auf der die mit Kohle gemengten Eisenerze bei Luftabschluss durch die heissen Gase eines Gasgenerators reducirt werden, 2) aus einem Flammofen, der direct neben dem ersten Raume angebracht ist, und in welchem die Gase, welche über das Erz gestrichen, durch heisse Luft verbrannt werden. Dieser Flammofen enthält ein Bad geschmolzenen Gusseisens, in welches man das reducirte Erz schiebt, raffinirt und in Stahl verwandelt. J. Imray [3]) liess sich für T. S. Blair in Pittsburg (in England) ein Patent auf ein Verfahren der Stahlbereitung ertheilen. Das Wesentliche des Verfahrens ist die Reduktion der Erze zu einem metallischen Schwamme und nachheriges Schmelzen dieses Produktes mit Kohle in einem Flammofen [4]). Das zu verarbeitende Material (Erze, Eisenabfälle u. s. w.) wird, nach Erhitzen in Vorwärmern, in Retorten gebracht, die theilweise erhitzt, theilweise gekühlt sind. (Nicht beschrieben: wie?) Die Vorwärmer stehen in directer Verbindung mit den Retorten, und aus beiden ist die atmosphärische Luft ausgeschlossen.

E. G. Brewer [5]) (in London) liess sich (für Bazault und Roche in Paris) ein Patent auf die Darstellung von Schmiedeeisen und Stahl geben. Natürliches oder künstliches Eisenoxyd wird mit zerkleinertem Gusseisen innig gemengt in eisernen Tiegeln bis auf Rothgluth erhitzt. Es verbrennt hier der Kohlenstoff des Gusseisens auf Kosten des Eisenoxyd-Sauerstoffs, und die Qualität des Stahles (oder Schmiedeeisens) kann durch Aenderung der Mischverhältnisse zwischen Gusseisen und Eisenoxyd geregelt werden. Wenn die Operation, die man in Cementiröfen vornimmt, zu Ende ist (was man an dem Erlöschen der Kohlenoxydflamme an der Mündung des Tiegels erkennt), so bringt man die Stahlmasse behufs Schmelzens in Flammenöfen. T. Richardson, J. W. Richardson und A. Spencer [6]) liessen sich (in England) ein Patent auf Eisen- und Stahlfabrikation

---

1) Brooks, Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1873 p. 1478; Dingl. Journ. CCXI p. 322.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1873 p. 1317.

3) J. Imray, Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1873 p. 1426.

4) Dies ist bekanntlich das Princip der Siemens'schen Methode.

5) E. G. Brewer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 1206.

6) T. Richardson, J. W. Richardson und A. Spencer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1032.

ertheilen. Der zum Verbrennen der Kohle aus dem Roheisen erforderliche Sauerstoff wird in Gestalt von Hämatit, Buntkupfererz, oder sonst einer sauerstoffhaltigen Metallverbindung zugeführt. Man lässt das im Fluss befindliche Rohmaterial auf die gepulverten Oxyde rinnen. G. Haseltine[1]) (in London) erhielt (in England) für T. H. Alexander in Washington ein Patent auf die Darstellung von Stahl (und Gusseisen). Das Verfahren eignet sich zum Stählen aus Gusseisen gefertigter Werkzeuge, namentlich Feilen. Der zu bearbeitende Gegenstand wird in einem Temperirofen so lange erhitzt, bis er etwa zwei Drittel seines Kohlenstoffes verloren hat, wird sodann gereinigt, in die gehörige Form gehämmert, mittelst einer Scheere an den Rändern bis zu ungefähr ein Achtel Zoll Tiefe beschnitten, sodann auf Rothgluth erhitzt und schliesslich in Wasser oder Oel abgeschreckt. Natürlich hängt die Ausdehnung des Stählens von dem Umstande ab, wie weit man das Werkzeug in die Flüssigkeit taucht.

J. Henderson[2]) (in New-York) liess sich (für England) ein Patent auf die Fabrikation von Eisen und Stahl ertheilen. Dieses Patent handelt von der Beseitigung der gewöhnlich in Roheisen auftretenden Verunreinigungen, Silicium, Schwefel und Phosphor. Das Eliminationsmittel ist ein Gemisch von Eisenoxyd und Kieselfluorcalcium, und wird mit selbem das Innere der Flammenherde, in welchen die Raffination vorgenommen wird, belegt. Die Proportionen der verschiedenen Materialien sind nach Umständen veränderlich; ein Gemenge von 500 Gewichtstheilen Eisenoxyd mit 250 bis 500 Kieselfluorcalcium auf je 2000 Theile Roheisen soll ganz gute Resultate geben.

Um Roheisen behufs Ueberführung in Schmiedeeisen oder Stahl von Phosphor, Silicium und Arsenik zu befreien, wird nach einem englischen Patente von C. M. Tessié du Motay[3]) vorgeschlagen:

α) Die Metallmasse unter Luftzutritt (in Flammen- oder Hohöfen) einzuschmelzen und, durch Zusatz geeigneter Materialien, ihren Gehalt an Kohle, Silicium und Mangan auf etwa $3^1/_2$, $1^1/_2$ und 1 Proc. bezüglich zu bringen. Diese Daten mögen ein wenig variiren, dürfen aber einerseits nicht über ein Maximum von $4^1/_2$ Proc. Kohle, $2^1/_2$ Proc. Silicium und 2 Proc. Mangan hinausgehen, andererseits nicht unter ein Minimum von $2^1/_2$ Kohle, $1^1/_2$ Silicium und 1 Mangan fallen. (Die vollständigere Specifikation erwähnt nichts vom Kohlenstoffgehalte und fixirt das Maximum für Silicium und Mangan auf 4 und 6 Proc. bezüglich.)

β) der in obiger Weise behandelten Metallmasse eine aus Fluorcalcium, einem alkalischen oder alkalisch-erdigen Chlorid und einem alkalischen oder alkalisch-erdigen Nitrat bestehende Mischung zuzusetzen. Die zwei letzteren Klassen von Reagentien dienen zum Flüssigmachen der Fluorverbindung,

---

1) G. Haseltine, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 195.
2) J. Henderson, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 600.
3) C. M. Tessié du Motay, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 600.

deren Schlacke in Gegenwart oxydirender Körper die Eigenschaft besitzt, Phosphor, Silicium, Schwefel und Arsen mit vorzunehmen.

Das Vorhandensein der oben angegebenen Minimalmengen von Silicium und Mangan hat zum Zwecke die Erhöhung der Temperatur des geschmolzenen Metalles, welche Bedingung der Oxydation, bezüglich Entfernung des Phosphors u. s. w., günstig ist.

E. W. Newton[1]) (in London) liess sich (in England) für B. Glöckner in Tschirndorf (Schlesien) ein Patent auf die Darstellung von Gussstahl ertheilen. Schmiedeeisen- und Stahlabfälle (Dreh- und Feilspäne) werden auf Rothgluth erhitzt, mit $^1/_2$—2 Proc. Soda und $^1/_2$—2 Proc. Harz bestreut und auf selbe dann im Fluss befindliches Roheisen strömen gelassen. Zusatz von Soda und Harz allein genügt zur Raffinirung von Roheisen.

Ein vorzüglicher Werkzeugstahl soll sich nach P. Jensen[2]) in London (Patent für T. Brooks, Minuoa, Ohio) durch das Zusammenschmelzen der folgenden Bestandtheile ergeben:

Stangeneisen	74 Pfund
Wolfram	14 Unzen
Holzkohle	8 „
Mangan	3 „
Flussspath	8 „

Boussingault[3]) hat eine Arbeit über die Ueberführung des Schmiedeeisens in Stahl durch Cementation[4]) veröffentlicht, bei welcher er die Art und Menge der Stoffe, welche das Eisen bei der Cementation aufnimmt oder verliert, zu bestimmen suchte. Bevor er diese Untersuchung begann, prüfte er sorgfältig die zur Bestimmung der hier in Betracht kommenden Stoffe vorgeschlagenen Methoden, und er wendete diejenigen Methoden an, welche nach seinen Versuchen die genauesten Resultate geben. Am meisten Schwierigkeit fand er darin, das Eisen eben so genau zu bestimmen, wie den Kohlenstoff und das Silicium; er gelangte aber zum Ziele durch Anwendung der volumetrischen Methode von Margueritte, indem er dabei eine so verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali in Anwendung brachte, dass zur Oxydation von 1 Grm. Eisen 340—350 Kubikcentim.

1) E. W. Newton, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1034.
2) P. Jensen, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1031.
3) Boussingault, Compt. rend. LXXVIII p. 1458, 1464 und 1465; Chemic. News 1874 XXX Nr. 764 p. 30; Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 p. 267; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 821; Polyt. Centralbl. 1874 p. 837; Chem. Centralbl. 1874 p. 467.
4) Berthelot (Compt. rend. LXXVIII p. 1465; Chemic News 1874 XXX Nr. 764 p. 30) macht zu der Arbeit Boussingault's Bemerkungen, von denen nur angeführt sei, dass er auch dem Wasserstoff bei der Umwandelung des Eisens in Stahl eine Rolle vindicirt. Wir kommen auf Berthelot's Bemerkungen bei einer späteren Gelegenheit zurück. Auch Chevreul theilt (Compt. rend. LXXVIII p. 1467; Chemic. News 1874 XXX Nr. 765 p. 40) seine Ansichten über Stahlbildung mit. D. Red.

derselben erforderlich waren; er konnte das Eisen so bis auf 0,1 oder 0,2 Milligrm. abschätzen. Alle von ihm angewendeten Methoden sind in seiner (noch nicht veröffentlichten) Abhandlung näher beschrieben. Das Nachstehende ist der wesentliche Inhalt eines von ihm selbst gemachten Auszuges derselben.

Erster Versuch. Von einem Stabe Puddeleisen, erzeugt aus Roheisen, welches aus einem Gemenge von Spatheisenstein und Rotheisenstein von Ria (Ost-Pyrenäen) mit Holzkohle erblasen war, wurden zwei Stücke Nr. 1 und 2 abgeschnitten. Nachdem man dieselben durch Abhobeln an der Oberfläche gereinigt hatte, brachte man sie in einen Cementirkasten, und zwar Nr. 1 in den Theil desselben, wo voraussichtlich die Hitze am schwächsten sein würde, Nr. 2 dagegen in den Theil, wo die Hitze am stärksten sein musste[1]).

Nach der Cementation zeigten die beiden Stäbe an der Oberfläche einige grosse Blasen und eine ziemlich grosse Anzahl weniger entwickelter Auftreibungen. Der Raum zwischen diesen Hervorragungen war ganz und gar mit vielen, nur durch die Loupe sichtbaren Punkten bedeckt. Aeusserlich auf der ganzen Oberfläche dunkel metallgrau, waren die Stäbe gleichmässig mit einem äusserst dünnen Graphithäutchen bedeckt, welches die Finger ebenso schwärzte, wie der natürliche Graphit.

	Stab Nr. 1.	Stab Nr. 2.
Gewicht vor der Cementation	4949,55 Grm.	5124,00 Grm.
Gewicht nach der Cementation	4994,20 „	5199,60 „
Gewichtszunahme	44,65 Grm.	75,60 Grm.

In dem Metalle wurden gefunden:

	Vor der Cementation.	Nach der Cementation.	
		Nr. 1.	Nr. 2.
Eisen	0,99100	0,98200	0,97650
Gebundener Kohlenstoff .	0,00118	0,00995	0,01512
Silicium	0,00105	0,00107	0,00120
Schwefel	0,00012	0,00006	0,00005
Phosphor	0,00100	0,00125	0,00130
Mangan	0,00222	0,00220	0,00218
Nicht bestimmte Stoffe . .	0,00343	0,00347	0,00365
	1,00000	1,00000	1,00000

1) In der Stahlfabrik zu Unieux (Loire) sind, nach der Angabe des Hrn. Brustlein, Ingenieurs dieser Fabrik, das Eisen und die Kohle 20 Tage und 20 Nächte lang bei lebhafter Kirschrothglühhitze mit einander in Berührung, und mit Einschluss des Anfeuerns und Abkühlens des Ofens dauert eine Cementation ungefähr einen Monat. Diese Angabe scheint sich auf einen Ofen zu beziehen, dessen beide Cementirkästen jedes Mal mit ca. 27,000 Kilo Eisenstäben und 3500 Kilo Cementirpulver beschickt werden.

Stab Nr. 1.

	Gewicht des Stabes. Grm.	Eisen. Grm.	Kohlenstoff. Grm.	Silicium. Grm.
Vor der Cementation	4949,55	4905,00	5,84	5,20
Nach der Cementation	4994,20	4904,30	49,69	5,34
Differenzen	+44,65	—0,70	+43,85	+0,14

	Schwefel. Grm.	Phosphor. Grm.	Mangan. Grm.	Nicht bestimmte Stoffe. Grm.
Vor der Cementation	0,59	4,95	10,99	16,98
Nach der Cementation	0,30	6,24	10,99 [1])	17,33
Differenzen	—0,29	+1,29	0,00	+0,35

Stab Nr. 2.

	Gewicht des Stabes. Grm.	Eisen. Grm.	Kohlenstoff. Grm.	Silicium. Grm.
Vor der Cementation	5124,00	5077,88	6,05	5,38
Nach der Cementation	5199,60	5077,41	78,62	5,24
Differenzen	+75,60	—0,47	+72,57	+0,86

	Schwefel. Grm.	Phosphor. Grm.	Mangan. Grm.	Nicht bestimmte Stoffe. Grm.
Vor der Cementation	0,62	5,12	11,27	17,57
Nach der Cementation	0,26	6,76	11,33	18,98
Differenzen	—0,36	+1,64	+0,03	+1,41

Bei beiden Stäben war hiernach die beim Cementiren eingetretene Gewichtszunahme grösser, als das Gewicht des aufgenommenen Kohlenstoffes. Das Silicium, der Phosphor und die nicht bestimmten Stoffe, welche von den Stäben aufgenommen waren, wogen etwas mehr, als das Eisen und der Schwefel, welche die Stäbe verloren hatten.

Zweiter Versuch. Ein Stück eines Stabes von schwedischem Eisen mit der Marke L wurde, nachdem es durch Abschleifen an der Oberfläche gereinigt war, in einen Cementirkasten gebracht. Dieses als vorzüglich gut angesehene Eisen hatte ein sehr feines Korn. Der Blasenstahl, welchen es lieferte, war an seiner ganzen Oberfläche mit Graphit überzogen; dieser Graphit, in äusserst dünnen Häutchen, schwärzte die Finger und liess sich schon durch schwaches Reiben entfernen. Auf dem Stabe befanden sich 35 ziemlich grosse Blasen und zahlreiche kleine Bläschen, die man kaum mit blossem Auge erkennen konnte. Ein Strich mit der Feile legte eine silberweisse Metallfläche bloss.

Gewicht des Stabes vor der Cementation	2000,45 Grm.
Gewicht desselben nach der Cementation	2026,22 „
Gewichtszunahme	25,77 Grm.

1) Das Mangan wurde nur vor der Cementation bestimmt; in dem cementirten Metall wurde es berechnet (?).

Zusammensetzung des Metalles.

	Vor der Cementation.	Nach der Cementation.
Eisen	0,99450	0,98170
Kohlenstoff	0,00300	0,01580
Silicium	0,00016	0,00030
Schwefel	0,00015	0,00005
Phosphor	0,00057	0,00065
Mangan	0,00090	0,00070
Nicht bestimmte Stoffe .	0,00072	0,00080
	1,00000	1,00000

	Gewicht des Stabes. Grm.	Eisen. Grm.	Kohlenstoff. Grm.	Silicium. Grm.
Vor der Cementation	2000,45	1989,45	6,00	0,32
Nach der Cementation	2026,22	1989,14	32,01	0,61
Differenzen	+25,77	—0,31	+26,01	+0,29

	Schwefel. Grm.	Phosphor. Grm.	Mangan. Grm.	Nicht bestimmte Stoffe. Grm.
Vor der Cementation	0,30	1,14	1,80	1,44
Nach der Cementation	0,10	1,32	1,42	1,62
Differenzen	—0,20	+0,18	—0,38	+0,18

Hier war also die Gewichtszunahme des Stabes etwas geringer, als das Gewicht des aufgenommenen Kohlenstoffes.

Die Differenzen, welche die Uebersichten nachweisen, rühren allerdings zum Theil wohl von Fehlern der Analyse her, welche, wie gering sie auch waren, doch, indem die bei Quantitäten von einigen Gramm gefundenen Resultate durch Rechnung auf das ganze Gewicht der Stäbe übertragen wurden, merklich ins Gewicht fallen konnten. Man begreift aber ohne Zweifel, dass das Eisen beim Cementiren, abgesehen vom Kohlenstoff, Silicium und Phosphor aus der Asche der Holzkohle aufnimmt und andererseits Schwefel verliert. Es scheint jedoch, dass vom Eisen nichts verloren gehen könne, sondern dass alles Eisen, welches in dem ursprünglichen Stabe enthalten war, auch nach der Cementation noch in dem Stabe vorhanden sein müsse. Gleichwohl ergaben alle drei Analysen einen allerdings nur sehr geringen Eisenverlust; bei dem Eisenstab von Ria Nr. 1 betrug derselbe 0,00014, bei dem Eisenstab von Ria Nr. 2 0,00008, bei dem schwedischen Eisen 0,00016 der ursprünglichen Eisenmenge.

Um die vorstehend erwähnten Resultate zu controliren, und besonders um zu entscheiden, ob wirklich beim Cementiren Eisen austritt, stellte der Verf. folgenden Versuch an.

Reines Eisen von Caron dargestellt, in welchem der Verf. bei der genauesten Untersuchung nichts Anderes als Eisen auffinden konnte, wurde in einem Porzellanrohr, durch welches gereinigtes Wasserstoffgas geleitet wurde, geschmolzen, und das Metall sodann zu Draht ausgezogen. Eine aus diesem Draht gebildete, 1,6878 Grm. wiegenden Spirale wurde 4 Stunden lang bei lebhafter Kirschrothglühhitze in vorher geglühtem Holzkohlenpulver cementirt. Das Gewicht der Spirale betrug nachher 1,7111 Grm., die Gewichtszunahme also 0,0233 Grm. Der cementirte Draht war an der Oberfläche, die keine

Auftreibung zeigte, schwach graphitisch; das Korn war stahlartig, mit kleinen glänzenden Facetten. In der ganzen Menge des Drahtes wurde der Kohlenstoff bestimmt, und es ergaben sich dabei 0,0223 Grm. gebundener Kohlenstoff und 0,0008 Grm. Graphit, im Ganzen also 0,0231 Grm. Kohlenstoff. Das Gewicht des aufgenommenen Kohlenstoffes betrug demnach 2 Milligrm. weniger, als die Gewichtszunahme, welche der Draht beim Cementiren erlitt. Diese Differenz, für welche der Verf. bei der Genauigkeit der von ihm angewendeten Mittel einstehen zu können glaubt, deutet wieder darauf hin, dass das Metall Stoffe (Silicium, Phosphor) aus der Asche der Kohle aufgenommen hatte. Die Untersuchung der zur Cementation verwendeten Kohle macht es wahrscheinlich, dass es auch ein wenig Eisen verloren hatte; mehrere Versuche ergaben nämlich, dass die Kohle bei der Cementation ein wenig Eisen aufnimmt, indem die Asche der zur Cementation benutzt gewesenen Kohle etwas reicher an Eisen war, als die Asche derselben Kohle im natürlichen Zustande, ja dass sie oft doppelt so viel Eisen enthielt. Wahrscheinlich geht das Eisen als Chlorverbindung fort, da in der Kohle Alkalichlorüre enthalten sind. Thatsache ist, dass, wenn man dem Cementirpulver etwas Kochsalz beimischt, es nach der Verwendung zum Cementiren beim Verbrennen eine Asche liefert, welche eine erhebliche Menge Eisen enthält.

Aus den Uebersichten der Versuche ist zu ersehen, dass das Eisen bei der Cementation mehr als die Hälfte des ursprünglich darin enthaltenen Schwefels verlor. Aus Analysen, welche in dem Laboratorium des Verf. ausgeführt wurden, ergiebt sich, dass diese Austreibung von Schwefel immer stattfindet. Folgendes sind die Resultate, welche mit schwedischem Eisen von den besten Marken erhalten wurden.

	Schwefel in dem Metall.	
Marken der Stäbe.	Vor der Cementation.	Nach der Cementation.
S	0,00040	0,00021
J. B. mit Krone . . .	0,00055	0,00019
A. G. L.	0,00039	0,00017
L.	0,0C015	0,00005

Die Cementation hat also, abgesehen von der Kohlung des Eisens, die Wirkung, dass ein Theil des in demselben enthaltenen Schwefels ausgetrieben wird. Während der Schmelzung des Blasenstahles behufs der Umwandlung in Gussstahl dauert die Austreibung von Schwefel fort. Darum enthalten die Gussstahlsorten von hoher Güte keinen Schwefel mehr, oder wenigstens nur Anzeichen davon, wie aus folgenden Analysen hervorgeht.

	Schwefel
Gussstahl J. Holtzer, gehämmert und aufs Neue cementirt	0,0000
Werkzeugstahl von Firth	0,0000
Gussstahl aus Steiermark	0,0001
Kanonenstahl von Unieux (Loire)	0,0001
Stahl J. Holtzer (Glocke als Marke)	Spuren
„ „ „ („ „ „) rund	0,0001
Huntsmanstahl, rund	0,0001

Der Tiegelgussstahl enthält mithin nur Spuren von Schwefel und Phosphor.

E. J. Payne und W. Clarke[1]) liessen sich (in England) ein Patent auf die Darstellung von Cementstahl ertheilen. Die Specialität des Verfahrens ist die Verwendung von Theerpech als Cementmaterial. Die Einigung der Pechkohle mit dem Eisen soll in viel kürzerer Zeit zu Stande kommen als beim Gebrauch irgend einer andern Kohlenstoffart. Die zu stählenden Artikel werden mit Pechpulver in eiserne Kästen eingebettet und nur einer mässigen Hitze ausgesetzt.

Ueber das im Jahresbericht pro 1873 [2]) bereits geschilderte Verfahren der Darstellung von Siemensstahl (durch Einwirkung von Eisenoxyd auf geschmolzenes Roheisen in einem Regenerativgasofen) sind weitere und ausführlichere Schilderungen [3]) veröffentlicht worden, auf die wir einfach verweisen.

Janoyer[4]) beschreibt eine in Frankreich angewendete Bessemerbirne, Rochussen und Daelen[5]) einen Converter.

Akerman[6]) (in Stockholm) veröffentlichte eine umfangreiche Abhandlung über Wärmeentwicklung beim Bessemerprocess, die ein überaus wichtiger Beitrag zur Erklärung der chemischen Vorgänge beim Bessemern ist. Leider gestattet die Arbeit keinen Auszug.

H. Klemm[7]) berichtet über künstlichen Babbingtonit, beim Bessemern in Hoerde in der Schlacke erhalten.

Jordan[8]) macht Mittheilungen über die Temperaturen im Martin-Siemens-Ofen und im Bessemer-Converter. Während nach den Berechnungen von Péclet bei der Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff eine Temperatur von 6903° und bei Kohlenoxydgas von 7059° entstehen müsste, erfolgen nach Deville und Debray in Wirklichkeit nur Temperaturen von 2500° und 3500°, was seinen Grund hat in dem Bestreben des Wasserdampfes und der Kohlensäure, sich in hoher Temperatur und bei gewöhnlicher atmosphärischer Pressung zu zerlegen (Dissociation), und zwar tritt dieses Bestreben bei der Kohlensäure schon bei 1200° C. ein. Geschieht die Verbrennung mit Luft, so vermindern sich die Temperaturen noch in einem gewissen Verhältniss. Im Martin-Ofen absorbirt das Metallbad 15—20 Proc. der erzeugten Wärme; das Uebrige wird von dem Ofen und den Regeneratoren selbst absorbirt und geht in den Schornstein. Nach Kraus tritt die Flamme mit 3023° C. in den Ofen (die Dissociation

---

1) E. J. Payne und W. Clarke, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 828.

2) Jahresbericht 1873 p. 95 und 952.

3) Polyt. Centralbl. 1874 p. 770; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1033; Berg- und hüttenm. Zeit. 1873 Nr. 43 p. 369.

4) Janoyer, Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 Nr. 7 p. 60; Polyt. Centralbl. 1874 p. 433; Annal. des mines 1873 p. 105.

5) Rochussen und Daelen, Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 Nr. 7 p. 60.

6) Akerman, Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 Nr. 9 p. 76; 10 p. 81.

7) H. Klemm, Inaug.-Dissertation, Jena 1873, daraus in Archiv der Pharm. 1874 Bd. I. p. 238.

8) Jordan, Revue universelle 1873 p. 495; Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 Nr. 23 p. 420; Polyt. Centralbl. 1874 p. 791.

der Kohlensäure ist hierbei nicht in Rechnung gezogen), und der Ofen selbst nimmt 1800° C. an. Es ist schwer, die höchste Temperatur, welche man im Martin-Ofen zum Schmelzen von weichem Stahl erhalten kann, zu schätzen; aber die Krans'sche Zahl dürfte als ein Maximum zu betrachten sein. Im Bessemer-Converter lassen sich höhere Temperaturen, etwa von 2500° C., erzeugen, weil das beim Verbrennen des Kohlenstoffs des Roheisens entstandene Kohlenoxydgas sich bei hohen Temperaturen weniger leicht dissociirt, als die Kohlensäure, und das verbrennende Silicium als Kieselsäure im Bade zurückbleibt. Ausserdem ist die Pressung des Gases in der Birne bei der engen Halsöffnung bedeutend, oft $^1/_2$ Atmosphäre über die gewöhnliche Pressung, was der Dissociation entgegen wirkt.

J. E. T. Woods und J. Clark[1]), auf die Thatsache sich stützend, dass ein Zusatz von 1—5 Proc. einer Legirung von 10 Proc. Wolfram und 90 Proc. Chrom dem Eisen und Stahl grössere Härte und grössere Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation verleiht, liessen sich (in England) ein Patent auf die Herstellung eines Eisens oder Stahls ertheilen, welcher silberweiss ist und zu Metallspiegeln sich eignet und durch Zusammenschmelzen von 67 Proc. Stahl und 33 Proc. reiner Legirung von 5 Proc. Wolfram und 95 Proc. Chrom erhalten wird.

Eine Schilderung des Stahlprocesses von Bessemer und Martin-Siemens lieferte Noblet[2]).

Janoyer[3]) bespricht auf das Eingehendste den mechanischen und chemischen Theil der Erzeugung des Bessemerroheisens und seine Umwandelung in Stahl.

J. Birch[4]) erhielt eine Modifikation des Bessemerns (in England) patentirt. Sie besteht darin, dass der Patentträger zum Zwecke der Entfernung des Schwefels und des Phosphors aus dem Eisen, nachdem behufs der Verminderung des Kohlenstoffgehalts Luft durch das Roheisen getrieben worden war, ein Oxydationsagens (Metalloxyd etc.) zusetzt.

H. Caron[5]) empfiehlt folgendes Verfahren des Härtens von Stahl und Wiederherstellung von verbranntem Schmiedeeisen. Zur Vermeidung von Härterissen wird Stahl in einer Operation gleichzeitig gehärtet und angelassen durch Ablöschen im rothglühenden Zustande in erhitztem Wasser, dessen Temperatur nach den Dimensionen des Stückes und seinem Zwecke variirt. (Ein keineswegs neues Verfahren, unter Anderem schon von Malberg angewandt.) Verbranntes Schmiedeeisen wird

---

1) J. E. T. Woods und J. Clark, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 4 p. 190.

2) Noblet, Revue universelle 1873 p. 215; Dingl. Journ. CCX p. 177; Chem. Centralbl. 1873 p. 829.

3) Janoyer, Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 p. 107, 269 und 279.

4) J. Birch, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 4 p. 188.

5) H. Caron, Monit. scientif. 1873 Nr. 384 p. 1101; Chemic. News 1873 XXVIII Nr. 730 p. 262; Dingl. Journ. CCX p. 181; Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 Nr. 2 p. 23; Polyt. Centralbl. 1873 p. 1356; Chem. Centralbl. 1873 p. 743; Deutsche Industriezeit. 1873 p. 476.

in kochendem, mit Kochsalz gesättigtem Wasser zur Wiederherstellung abgelöscht.

Garman und Siegfried[1]) machen Mittheilung über das Härten des Stahles. Man erhitzt den Stahl bis zur Kirschrothgluth in einem ganz reinen Schmiedefeuer und bedeckt ihn dann mit Chlornatrium. In diesem Zustande bearbeitet man ihn so lange, bis er hinsichtlich seiner Form ganz vollendet ist. Hierauf wendet man statt des Salzes eine Mischung von gleichen Gewichtstheilen Chlornatrium, Kupfervitriol, Salmiak und Soda, mit einem halben Gewichtstheile Salpeter vermengt, an. Man erhitzt den Stahl unter Bedeckung mit dieser Mischung abwechselnd mit darauf folgendem Hämmern, bis er durch und durch raffinirt und in seiner Form vollendet ist. Dann bringt man ihn wieder ins Feuer, erhitzt ihn langsam bis zur Kirschrothgluth und taucht ihn in ein Bad von folgender Mischung: 1 Gallon Regenwasser, $1^1/_2$ Unzen Alaun, $1^1/_2$ Unzen Soda, $1^1/_2$ Unzen schwefels. Kupferoxyd, 1 Unze Kalisalpeter und 6 Unzen Chlornatrium.

W. E. Newton[2]) (in London) liess sich für G. Ames in Rochester (für England) ein Patent auf das Härten von Stahl geben. Diesem Patente zufolge kann der Oberfläche stählerner Gegenstände durch mechanische Mittel bedeutende Härte ertheilt werden. Die Operation besteht im gelinden Pressen des langsam rotirenden stählernen Objektes gegen ein sehr geschwind umlaufendes Schmirgelrad. Der zu härtende Körper hat ausser seiner Umdrehung auch noch eine horizontal-seitwärts gerichtete Bewegung, sodass er bei jeder Umdrehung nahezu einen Zoll seitwärts schiebt. Der Härte-Process ist zu Ende, wenn das Objekt aus dem Bereiche des Schmirgelrades hinaus ist. Die erhärtete Schicht ist von etwa $^1/_{32}$ rhein. Zoll Dicke und ist fähig den besten, in gewöhnlicher Weise gehärteten Werkzeugen zu widerstehen. W. Rath[3]) (in Plettenburg in Westfalen) liess sich (in England) ein Patent auf das Adouciren von Eisen und Stahldraht ertheilen. Der zu behandelnde Draht wird in eine nahezu syrupdicke Chlorcalciumlösung getaucht, in einen Kühlofen gebracht, daselbst eine Viertelstunde rothgeglüht, dann herausgenommen, gekühlt und in reinem Wasser abgespült. So temperirter Draht soll bedeutend zäher und dehnbarer sein, als ein nach üblicher Weise adoucirter. Für W. N. Leverance in South Bend (Union) liess sich (in England) W. R. Lake[4]) ein Patent auf das Adouciren von Stahl geben. Das zu verarbeitende Stahlstück wird auf Kirschrothhitze gebracht, mit Kochsalz bedeckt, so in einem reinen Schmiedefeuer, und dieses Verfahren fortgesetzt, bis das Stück nahezu in die verlangte Form gebracht worden. Es wird dann mit einem Gemenge von Kochsalz, Kupfervitriol, Salmiak, Salpeter und Alaun bestreut, ins Feuer ge-

1) Garman und Siegfried, Berg- und hüttenm. Zeit. 1873 p. 438; Chem. Centralbl. 1874 p. 76; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 5 p. 232.

2) W. E. Newton, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 131; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 8 p. 375.

3) W. Rath, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 744; Polyt. Centralbl. 1874 p. 792.

4) W. R. Lake, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 742.

bracht, dunkelroth gemacht, gehämmert, wieder mit dem Gemenge bestreut u. s. w. bis es vollständig fertig geworden, worauf es in einer wässerigen Lösung obigen Gemenges abgeschreckt wird.

T. Sheehan[1]) liess sich (in England) ein Patent auf ein Verfahren des Verstählens des Eisens ertheilen. Die oberflächlich zu verstählenden Artikel werden in eine aus

3 Bushel feingepulverter Holzkohle
5 Pfund Braunstein
5 „ Fichtenharz

bestehende Mischung, die mit einer Lösung von

45 Pfund Kochsalz
und 12 „ Soda
in 14 Gallonen Wasser

umgerührt worden ist, eingebettet. Das Ganze kommt auf die folgende Weise in einen schmiedeeisernen Kasten: der Boden des Kastens wird $1\frac{1}{2}$ Zoll hoch mit erbsengrossen Stückchen von Kalkstein belegt; auf diese Schichte placirt man eine etwa $^1/_{10}$ Zoll dicke durchlöcherte Eisenplatte; auf diese Platte wird eine 2 Zoll dicke Schicht der oben beschriebenen Mischung ausgebreitet, auf diese die zu verstählenden Artikel gelegt und dieses abwechselnde Schichten von Kohlenmischung und Eisen bis zum Anfüllen des Kastens wiederholt. Ein in der Mitte durchlöcherter Deckel wird mit Feuerthon auf den Kasten angekittet und dieser hierauf mehrere Stunden lang grösserer Hitze ausgesetzt. Das Erhitzen dauert gewöhnlich 5—10 Stunden, je nachdem man die hervorzurufende Stahlschicht mehr oder weniger dick haben will. Nach beendigtem Erhitzen nimmt man die Gegenstände in noch heissem Zustande aus dem Kasten, bürstet die Kohle weg und löscht in kaltem Wasser ab. Die Gegenstände erscheinen nunmehr mit einer je nach der Dauer des Erhitzens $^1/_{16}$—$^1/_8$ Zoll dicken Stahlkruste überzogen. Die zum Verstählen dienende Mischung wird auf eiserne Platten ausgeleert, erkalten gelassen, mit einer Lösung von 45 Pfd. Kochsalz und 12 Pfd. Soda in 20 Gallonen Wasser (nicht 14, wie das erstemal) befeuchtet und ist nun für eine neue Operation geeignet. Diese erneuerte Verwendung kann unzähligemal vorgenommen werden, — die Mischung soll sich mit jeder wiederholten Benutzung besser und wirksamer zeigen. Der Kalkstein für den Boden des Kastens muss in jeder Operation erneuert werden.

S. L. Davies[2]) will verbrannten Stahl durch Glühen und Eintauchen in ein Gemisch von Harzöl und Paraffinrückständen, dann durch Wiedererhitzen und Abkühlen in gewöhnlicher Weise wieder herstellen.

A. Riche[3]) beschäftigte sich gelegentlich seiner Untersuchungen über die Legirungen auch mit der Wirkung des Härtens und Anlassens

---

1) T. Sheehan, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1873 p. 1205.
2) S. L. Davies, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 761 p. 284; Chem. Centralbl. 1874 p. 570.
3) A. Riche, Annal. de chimie et de phys. (4) XXX p. 356; Dingl. Journ. CCXIII p. 348.

auf den Stahl. Er erhielt folgende Resultate. — Reaumur und Rimman nahmen an, dass das Volum des Stahles nach dem Härten um $^1/_{48}$ grösser ist, als jenes des ungehärteten Stahles. Karsten betrachtet es, wenn er auch diese Ansicht nicht absolut bestreitet, keineswegs als erwiesen, dass die Dichtigkeit des Stahles durch das Härten vermindert wird. Caron stellte im Verlaufe seiner Arbeiten über den Stahl die Behauptung auf, dass das Volum des Stahles durch das Härten vermehrt werde. So war z. B. das von ihm zu 7,817 bestimmte Volumgewicht (Dichtigkeit 241) nach 30 successiven Härtungen = 7,743 geworden, und er zog aus den Resultaten seiner Untersuchungen den Schluss, dass sich die Wirkung des Härtens mit der durch einen kräftigen Hammerschlag auf den zum Rothglühen erhitzten Stahl ausgeübten Wirkung vergleichen lasse. Zu seinen Versuchen verwendete der Verf. Stahl von vorzüglicher Qualität, welcher in der pariser Münze zur Anfertigung der Prägstempel dient. Die einzelnen Probestücke wogen 130 bis 150 Grm.

Dichtigkeitstabelle.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Gehämmerte Stahlstäbe	7,839	7,846	7,839	7,841	7,839	7,841
Dieselben nach dem Härten	7,735	7,749	7,738	7,843	7,845	7,843
„ „ „ Anlassen	7,831	7,833	7,828	7,758	7,768	7,755

Demnach ruft das Härten bei dem ausgehämmerten oder angelassenen Stahlstab die entgegengesetzte Wirkung hervor wie die gleiche Operation bei den zinnreichen Bronzen: nämlich die Dichtigkeit des Stahles wird durch das Härten nicht vermehrt, sondern vermindert, wohingegen die gleiche Behandlung mit angelassener Bronze dieselbe weich macht und deren Dichtigkeit vermehrt.

E. Jordan[1]) berichtet über die Fabrikation von phosphorhaltigen Stahlschienen zu Terre-Noire. Schon Karsten sagt, dass Eisen mit 3 bis 5 Tausendstel Phosphor für gewisse Zwecke anwendbar sei, und es werden phosphorhaltige geschweisste Schienen an der Mosel, Ruhr etc. fabricirt. Die Hütten von Terre-Noire scheinen mit Hilfe des Ferromangans das Mittel gefunden zu haben, geschweisste phosphorhaltige Schienen durch Umschmelzen im Martinofen wieder auf phosphorhaltige Schienen zu verwerthen, ein wichtiger metallurgischer Fortschritt. Es handelt sich dabei nicht darum, Phosphor absichtlich in den Stahl zu bringen, sondern seinen schädlichen Einfluss durch andere Stoffe zu neutralisiren. Stahl mit 3 Tausendstel Phosphor und $1^1/_2$ Tausendstel Kohlenstoff ist sehr hämmerbar und giebt sehr gute Schienen; bei mehr von letzterem wird der Stahl brüchig. Man muss deshalb zur Erzielung so geringer Kohlenstoffgehalte den Stahl überoxydiren, wie beim Bessemern, und dann kohlenstoffarmes Ferromangan hinzufügen, dessen Mangangehalt den Sauerstoff aufnimmt und den erforderlichen Kohlenstoffgehalt zuführt. Ein geringer Mangan-

1) E. Jordan, Revue universelle 1873 p. 519; Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 p. 130; Polyt. Centralbl. 1874 p. 464.

gehalt im Stahl soll nach dem Urtheil Sachverständiger hinsichtlich der Hämmerbarkeit und Elasticität günstig wirken.

Verbesserungen in der Darstellung des Gussstahls schildert Levallois.[1] — Einen Stahl, der weniger leicht rostet, erzeugt er aus Eisen, Nickel und Wolfram in folgenden Verhältnissen:

für die erste Qualität, weiches Eisen 93 Thl., Wolfram $6^1/_2$ Thl., Nickel $^1/_2$ Thl.;
für die zweite Qualität, weiches Eisen 95 Thl., Wolfram $4^1/_2$ Thl., Nickel $^1/_2$ Thl.;
für die dritte Qualität, weiches Eisen 97 Thl., Wolfram $2^1/_2$ Thl., Nickel $^1/_2$ Thl.

Die Oefen und Tiegel, welche man bei diesem Process braucht, sind dieselben, wie sie bei dem gewöhnlichen Gussstahlschmelzprocess angewendet werden.

Das Wolfram- und Nickelmetall, im zerkleinten Zustande zusammengemengt und zu 100 Th. mit 1 Th. Flussmittel versetzt, wird in eine Blechröhre eingehüllt. Diese Röhre ist dann in der Mitte der Tiegelladung, welche auch mit einer Decke von Fluss versehen wird (die abwechselnd in verschiedenen Verhältnissen $^1/_2$ bis 2 Proc. ausmacht), placirt. Sobald die Masse in einen flüssigen Zustand gelangt ist, wird sie nach gewöhnlicher Art in eine Sand- oder Metallform gegossen, von welcher die letztere mit einem Gemisch von Thon und Graphit ausgestrichen ist; aus dieser Metallform wird der Guss, so bald er fest geworden, herausgenommen und lässt man hiernach denselben in einem geschlossenen Gefässe langsam verkühlen.

Der oben erwähnte Fluss ist zusammengesetzt aus 36 Th. gewöhnlicher Borsäure oder Borax, 32 Th. calcinirter Kieselerde und 32 Th. ausgewaschenem kohlensauren Kalk. Diese Ingredientien werden in einem Mörser zusammen pulverisirt und in kleinen Quantitäten im Tiegel bei Weissglühhitze zum Flüssigwerden gebracht, sodann auf eine Gusseisenplatte ausgegossen und nach dem Erkalten in kleine Stücke verwandelt, bevor sie zur Verwendung kommen. Der auf diese Weise erzeugte Stahl wird ganz in derselben Weise wie gewöhnlicher Stahl behandelt, gehämmert, gehärtet etc.

Wilhelm Hupfeld[2] (in Prevali) macht interessante Mittheilungen über die Ausdehnung der Bessemer- und Martinstahl-Fabrikation von Deutschland. Kein Zweig der Eisenindustrie hat gerade in den letzten Jahren so an Ausdehnung gewonnen, wie die Massenstahlfabrikation im Zollvereine. Jahre lang verhielt man sich dort gegen die neuen Gusstahlmethoden ablehnend und hielt insbesondere für die Schienenfabrikation den Puddelstahl für das allein vertrauenswürdige Material. Erst

---

1) Levallois, Iron, the Journ. of Science 1873 Vol. I. Nr. 10; Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 p. 111; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 350; Dingl. Journ. CCXII p. 350.

2) Wilhelm Hupfeld, Zeitschrift des berg- und hüttenm. Vereins 1873 p. 317; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 52; Polyt. Centralbl. 1874 p. 317; Chem. Centralbl. 1874 p. 151.

die letzten Jahre haben in den Ansichten der Consumenten einen Umschwung herbeigeführt, und die grosse Nachfrage nach Beendigung des französischen Krieges hat zur Gründung zahlreicher neuer Stahlwerke Veranlassung gegeben, die schon jetzt und mehr noch nach Vollendung der im Baue befindlichen Etablissements eine ganz colossale Produktionsfähigkeit haben, für welche es schwer sein dürfte, im Inlande genügenden Absatz zu finden. Naturgemäss sind die meisten und grossartigsten Werke im rheinisch-westfälischen Kohlenreviere entstanden; es finden sich solche aber vereinzelt auch in den anderen Industriebezirken. Die Achillesferse der deutschen Bessemerstahl-Industrie war bisher die Abhängigkeit von dem Bezuge englischen Roheisens, welches noch vor kurzer Zeit als unentbehrlich angesehen wurde, und welchem in Deutschland nur die Georgs-Marienhütte Concurrenz machte, da das Hörder Bessemer-Roheisen nicht auf den Markt kam. In der Befreiung von dieser Abhängigkeit hat die deutsche Industrie nun in jüngster Zeit grosse Fortschritte gemacht, und sie dürfte in nicht zu ferner Zeit in Bezug auf das Rohmaterial auf eigenen Füssen stehen. In dieser Beziehung haben insbesondere Krupp, Hörde, Bochumer Gussstahlfabrik, Dortmunder Union, Phönix, Gutehoffnungshütte, aber auch die bayerische Maxhütte und die Königin-Marienhütte kein Opfer gescheut, um sich passende Erze für die Erzeugung von Bessemer-Roheisen in eigenen Hohöfen zu sichern, und sich dabei nicht blos auf Deutschland beschränkt, sondern ihren Bezugsrayon auf Spanien, Algier und Schweden ausgedehnt. Auffallend ist dabei, dass von oberschlesischer Seite, besonders für die vorhandene Anlage in Königshütte, bisher keinerlei Versuche mit dem Bezuge oberungarischer Erze gemacht wurden, auf welche im Augenblicke auf den Werken des Erzherzogs Albrecht eine Bessemeranlage gebaut wird.

Abgesehen von einigen unbedeutenden Holzkohlen-Hohöfen in Thüringen und der Eifel, sowie kleinerer Quantitäten, die man im Siegener Lande bei mangelnden Spiegeleisen-Bestellungen ab und zu erzeugt, erblasen im Augenblicke ausschliesslich Bessemereisen:

2 Hohöfen der bayerischen Maxhütte aus Spath- und Brauneisensteinen des Thüringer Zechsteines und der Grauwacke zu Eichicht.

1 Hohofen der Königin-Marienhütte bei Zwickau aus Spath- und Brauneisensteinen bei Gera.

1 Hohofen der sächsischen Eisenindustrie-Gesellschaft bei Pirna aus Magneteisensteinen bei Berggiesshübel.

5 Oefen der Georgs-Marienhütte bei Osnabrück aus mulmigen, aber sehr reinen und manganreichen Brauneisensteinen der Grube Hüggel.

8 Oefen des Hörder Vereins aus Siegener, Nassauer und Eifeler Erzen.

2 Oefen der Dortmunder Union zu Dortmund aus spanischen, Algier'schen, Siegener und Nassauer Erzen.

2 Oefen der Gutehoffnungshütte bei Oberhausen.

1 Ofen der Phönixhütte zu Laar bei Ruhrort.

3 Oefen der Krupp'schen Johannishütte bei Duisburg, ebenfalls mit spanischen, Algier'schen, Siegener und Nassauer Eisensteinen.

Im Baue sind eine ganze Reihe von Hohöfen; so zwei zu Bochum, einer in Dortmund, mehrere auf der Krupp'schen Johannishütte und an anderen Orten. Rechnet man für jeden Hohofen eine Jahreserzeugung von 125,000—150,000 Centner Roheisen, so ergiebt das eine augenblickliche Produktion von 2½—3 Mill. Centner deutschem Bessemer-Roheisen.

Gegenüber der Produktionsfähigkeit der vorhandenen Stahlwerke ist dieses Quantum allerdings bei weitem nicht hinreichend. Es sind nämlich an (im Betrieb oder im Bau befindlichen) Bessemer-Convertern vorhanden:

2 auf der Maxhütte bei Regensburg,
4 „ „ Königin-Marienhütte bei Zwickau,
2 „ „ Königshütte in Oberschlesien,
4 „ dem Osnabrücker Stahlwerk,
4 „ der Hörder Hermannshütte,
2 „ bei Hösch in Dortmund,
4 bei der Dortmunder Union in Dortmund und Hattingen,
7 in der Bochumer Gussstahlfabrik,
2 auf dem neuen Stahlwerk zu Bochum,
18 bei Krupp in Essen,
4 auf der Gutehoffnungshütte bei Oberhausen,
2 bei Phönix in Ruhrort,
6 auf den Rheinischen Stahlwerken bei Meiderich,
2 bei Pönsgen und Giesbert in Düsseldorf,
2 auf „Rothe Erde“ bei Aachen,
2 auf „Steinhauserhütte“ in Witten,
2 bei Gebr. Gienanth in Kaiserslautern,
3 bei Dietrich und Comp. in Niederbronn,

in Summa 72 Converter.

Rechnet man nur 60 im Betriebe und für jeden eine Produktion von 5000 Centner per Tag, so ergiebt dies pro Tag 30,000 Centner Bessemerstahl oder eine Produktionsfähigkeit von 9 Mill. Centner pro Jahr. Dazu wären erforderlich 10½—11 Mill. Centner Roheisen, also nach Abzug der augenblicklichen deutschen Produktion ein Import von 7½—8 Mill. Centner ausländischen Bessemereisens. Wollte man dieses mit den vorhandenen Apparaten leicht erreichbare Stahlquantum ausschliesslich auf Schienen verarbeiten, so gäbe das 8 Mill. Centner Stahlschienen oder ein für 666 Meilen eingeleisiger Eisenbahn hinreichendes Quantum. Für den gesammten Bessemerstahl wird das Roheisen in Kupolöfen, die meist mit „*Root's blowers*“ betrieben werden, umgeschmolzen; für den Spiegeleisen-Zusatz, welcher natürlich mit der zunehmenden Verwendung manganreichen, deutschen Bessemereisens abnimmt, verwendet man kleine Flammöfen. Die Converter haben meist eine Capacität von 100—150 Centner und sind nach der englischen Schablone angeordnet, mit hydraulischen Wendevorrichtungen, Gusskrahnen, Ingotskrahnen und halbkreisförmiger Dammgrube. Nur auf Steinhauserhütte und in Dortmund giesst man ohne Gussgrube in auf Wagen stehende Coquillen, auf ersterem Werke von unten. Von Gebläsemaschinen sieht man meist stehende Zwillingsmaschinen, bei Phönix liegende, durchaus mit verhältnissmässig langsamem Gange also in grossen Dimensionen ausgeführt.

Der Bessemerstahl wird fast ausschliesslich zu Schienen, Axen und Tyres verwendet, selten zu Blechen, Handelsstahl oder Gusstücken, letzteres

z. B. von Gebr. Gienanth in Kaiserslautern. Die Art der Behandlung ist eine verschiedene; in den meisten Fällen werden die Blöcke vorgeschmiedet oder, wie in Bochum, vorgewalzt; nur Steinhauserhütte will die kleinen Blöcke direct fertig walzen, ja sogar schon profilirt giessen. Die Schienenstrecken, häufig mit Trio-Vorwalzen, sind durchgehends sehr kräftig, mit 25 Zoll Bundstärke und mit entsprechend kräftiger Maschine versehen; sie ermöglichen eine Leistung von 250—400 Stück pro Schicht. Reversirmaschinen für Schienen-Fertigwalzen sind nicht gebräuchlich; meistens wird nach der auch für Eisenschienen gebräuchlichen Weise mit Wagen und Häckler gearbeitet. Tyres schneidet man aus grossen Blöcken; man setzt aus diesen unter dem Hammer Scheiben von 10—15 Zoll Höhe ab, die kalt abgebrochen, dann gelocht und unter stehenden Kopfwalzwerken fertig gemacht werden. Die Axen schmiedet man meistens unter dem Hammer im Gesenke vollkommen fertig; überhaupt spielt das Schmieden eine viel grössere Rolle, als in Innerösterreich, und wird durch die geringere Stahlqualität bedingt. Die Bessemerabfälle (Schienen-Enden etc.) werden entweder zu geringerer Walzwaare verarbeitet oder in den Converter eingesetzt oder endlich als Material für Martinstahl verwendet. Das auf Steinhauserhütte übliche Einhängen von Stahlschienen-Enden oder auch von Eisenschienen-Enden in die Coquillen hat weder als Verwendung von Stahlschienen-Abfällen, noch als Qualitätsverbesserung durch Einschweissen eines zähen Kernes bisher auf anderen Werken Nachahmung gefunden.

Auch der Martin-Process (Siemens-Martin-Process, Flammofen-Gussstahl-Erzeugung) macht in Bezug auf die Quantität der Erzeugung grosse Fortschritte. Ausser dem Borsigwerke in Biskupitz mit 8 Oefen sind in Rheinland-Westfalen zu erwähnen: Dortmunder Union mit 14 Oefen zu Steele, Krupp mit angeblich 12 Oefen, Phönix mit 3 Oefen, Grafenberger Gussstahlfabrik bei Düsseldorf mit 3 Oefen, endlich Falkenroth, Kocher und Comp. in Haspe. Die Bochumer Gussstahlfabrik hat eine grossartige Anlage im Baue und vermuthlich die ersten Oefen schon im Betriebe. Insgesammt mögen 50 Oefen im currenten Betriebe sein, die eine tägliche Produktionsfähigkeit von circa 4000 Centner haben, wenn man nur den dritten Theil im täglichen Gange und pro Ofen 200 Centner Stahl rechnet. Es sind alle Modifikationen dieses Processes in Anwendung, Verwerthung von Stahlabfällen, Zusammenschmelzen von Schmiedeeisen und Roheisen (Scrap-Process) und endlich Zusatz von Eisensteinen, theils nach der Siemens'schen Methode *à la Landore* (Siemens' *Ore Process*), theils mit Zuhilfenahme des Rotators zur directen Schmiedeeisen-Erzeugung aus Erzen. Letztere Modifikation, nämlich Zusatz von reducirtem Eisenschwamm an Stelle der Erze, ist bekanntlich in grösserem Maassstabe bei Vickers und Söhnen in Sheffield in Betrieb und unter anderen auch von der Dortmunder Union in Steele ausgeführt. Es ist dies das Material, aus dem die Axen, Schienen und Tyres hergestellt sind, welche auf der Siemens'schen Ausstellung figurirten und von Vielen fälschlich für Produkte directer Darstellung von Stahl aus Erzen gehalten wurden. Im Allgemeinen betrachtet man den Martinstahl als eine Mittelstufe zwischen Bessemer- und Tiegelguss-

stahl und verwendet ihn insbesondere zu Façonguss, wozu er seiner grösseren Dichtigkeit halber sich besser eignet, als Bessemerstahl. In dieser Richtung scheint dem Martinstahle noch ein grosses Feld offen zu stehen, da er einestheils für gröbere Artikel den theuern Tiegelguss verdrängen kann, anderntheils für alle Gussstücke, von denen man grössere Härte, verbunden mit Zähigkeit, verlangt, wie z. B. Krauseln, Walzen, Spindeln etc., mit grossem Vortheile dem Gusseisen zu substituiren ist. Dass dieser neuen Fabrikation auch in Oesterreich grössere Aufmerksamkeit als bisher zugewendet werde, ist sehr wünschenswerth.

Pary[1]) untersuchte die Gase, welche sich aus Roheisen, Stabeisen und Stahl beim Erhitzen im Vacuum entwickeln. Er bediente sich hierzu Sprengel's Quecksilberluftpumpe, welche nicht allein einen luftleeren Raum herstellte, sondern auch das, aus dem in der Glasröhre erhitzten Eisen entwickelte Gas sammelte, fand Anwendung. Er konnte nur die Temperatur anwenden, welche die Glasröhren erlaubten.

1) 50 Grm. gewöhnliches weisses Roheisen $6^1/_2$ Stunde erhitzt, gab 13 Kubikcentim. Gas, welches enthielt:

CO_2	CO	Wasserstoff	Stickstoff
6,8 Proc.	2,32 Proc.	84,0 Proc.	6,88 Proc.

2) 50 Grm. Spiegeleisen, bis zur schwachen Rothglühhitze erhitzt, gab 12 Kubikcentim. Gas und enthielt:

CO_2	CO	Wasserstoff
0,942 Proc.	17,87 Proc.	81,105 Proc.

3) 37 Grm. gutes Schmiedeeisen, 2 Stunden erhitzt gab 9,4 Kubikcentim. Gas, welches bestand aus:

CO_2	CO	H	Stickstoff
9,92 Proc.	34,262 Proc.	54,1 Proc.	1,718 Proc.

4) 4,75 Grm. graues Roheisen gab nach 2 Stunden Erhitzen 15,81 Kubikcentim. Gas, dessen Zusammensetzung war:

CO_2	CO	H	N
1,6 Proc.	5,2 Proc.	89,7 Proc.	3,25 Proc.

5) 10 Grm. weicher Stahl gab nach 2 Stunden Erhitzen 18,4 Kubikcentim. Gas, welches bestand aus:

CO_2	CO	H	N
16,55 Proc.	24,352 Proc.	52,61 Proc.	6,488 Proc.

Demnach enthält graues Roheisen den meisten H, welcher je nach der Bearbeitung abnimmt. Zu grauem Roheisen und Stahl wurden Porcellanröhren angewandt. Sie gaben beide mehr Gas ab, als man glaubte, so dass man wohl annehmen kann, dass das Gas in dem Graphit eingeschlossen ist.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs, welche er bei den verschiedenen Eisensorten bei gewöhnlicher Verbrennung mit Kupferoxyd, und durch Verbrennung mit Kupferoxyd im Vacuo vornahm, gaben annähernde Resultate, doch will er der letzteren Bestimmung, der Genauigkeit wegen, den Vorzug geben.

1) 0,5 Grm. graues Roheisen, im Vacuo 1 Stunde erhitzt, gab 29,9 Kubikcentim. CO_2 = 3,206 Proc. Kohlenstoff; zu 3,264—3,28 Proc. C. bei der gewöhnlichen Verbrennungsmethode.

---

1) Pary, American Chemist 1874 IV p. 255; Archiv der Pharm. 1874 II p. 280.

2) Eine andere Probe gab bei gewöhnlicher Verbrennung 3,6 Proc. Kohlenstoff, hingegen im Vacuo 3,654 Proc. Kohlenstoff.

Da es wahrscheinlich sein konnte, dass bei der gewöhnlichen Verbrennungsmethode CO_2 in dem Kupferoxyd zurückgehalten werde, so behandelte er 1 Grm. graues Roheisen mit Kupfersulfatlösung und brachte den ausgewaschenen und durch Asbest abfiltrirten Niederschlag von Kupfer, gemischt mit Kohlenstoff, nachdem er ausgetrocknet war, mit Kupferoxyd in die Verbrennungsröhre, welche bei gewöhnlicher Verbrennung 3,228 Proc. C. gab; das beträchtliche Gas, welches im Vacuo noch nachher entwickelt wurde, war reiner Sauerstoff.

3) Puddlebar enthielt bei gewöhnlicher Verbrennung 0,143 u. 0,131 Proc. C.
„ „ im Vacuo . . . . 0,1426 Proc. C.
4) Stahl bei der Verbrennungsmethode im Vacuo 0,2972 Proc. C.
5) Gusseiserne Eisenplatte, bei derselben Methode 0,1426 Proc. C.

Er fand ausserdem, dass das Gas, welches alle Eisensorten im Vacuo abgeben, reine Kohlensäure war.

M. Koppmayer[1]) veröffentlichte eine Untersuchung des specifischen Gewichtes verschieden gekohlten Bessemerstahles. Eine Untersuchung über den Zusammenhang des Kohlenstoffgehaltes eines Bessemerstahles mit dem specif. Gewichte desselben kann nur dann ein brauchbares Resultat liefern, wenn die zu derselben verwendeten verschieden gekohlten Bessemerstahlproben unter möglichst gleichen Umständen erhalten wurden. Indem man von dieser Ansicht ausging, wurden sämmtliche zu dieser Untersuchung verwendeten Stahlproben aus derselben Roheisen-Gattirung erzeugt und in eine und dieselbe Gussform (der Querschnitt derselben ist ein Quadrat von 400 Millim. Seitenlänge) bei möglichst egalem Flüssigkeitszustande gegossen, um später auf gleiche Weise auf dem gleichen Querschnitt (Quadrat von 30 Millim. Seitenlänge) ausgeschmiedet zu werden. Die gewaltige Verminderung des Querschnittes von 178 auf 1 macht wohl die Annahme wahrscheinlich, dass der auf diese Weise bearbeitete Stahl das Maximum seiner erreichbaren Verdichtung repräsentirt. Aus dem auf diese Weise erhaltenen Stahle wurden nun Thränen im Gewichte von 15 bis 20 Grm. gedreht, und diese wurden zur Bestimmung des specifischen Gewichtes mittelst der hydrostatischen Wage bei der Temperatur von 13° C. verwendet. Die durch ein sehr engmaschiges Netz (vier Maschen auf 1 Quadrat-Millim.) gesiebten Drehspäne wurden dagegen zur Kohlenstoffbestimmung benutzt, welche man durch Verbrennung derselben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome und Auffangen der entstandenen Kohlensäure in Kalilauge ausführte. Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

---

1) M. Koppmayer, Dingl. Journ. CCXI p. 22; Polyt. Centralbl. 1874 p. 265; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 303; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 7 p. 331.

Nr.	Kohlenstoffgehalt des Stahles in Proc.	Specifisches Gewicht des Stahles bei 13° C.
1	0,14	7,9219
2	0,19	7,8784
3	0,30	7,8754
4	0,46	7,8711
5	0,55	7,8632
6	0,57	7,8569
7	0,66	7,8530
8	0,80	7,8434
9	0,87	7,8378
10	0,96	7,8291

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass das Maximum des specifischen Gewichtes verschieden gekohlten Bessemerstahles in einem Zusammenhange mit dem Kohlenstoffgehalt desselben steht, und zwar, dass mit dem Steigen des Kohlenstoffgehaltes eines und desselben, auf gleiche Weise erzeugten und auf gleiche Weise verdichteten Bessemerstahles ein Fallen des spec. Gewichtes eintritt.

Silber.

C. Kupelwieser [1]) schildert die Natrometallurgie von Th. Payen und H. Baur [2]). Dieselbe bezweckt eine Reinigung antimon- und arsenhaltigen Bleies durch Behandlung mit kohlensaurem oder kaustischem Natron, um das Silber aus dem gereinigten Blei mit geringerem Verlust zu erhalten. Verfahren mit griechischen Schlackenbleien mit 6,5 Proc. Antimon, 3 Proc. Arsen, 0,5 Proc. Kupfer und 1—2 Proc. Eisen und Schwefel zu Prado: Erhitzen von 12000 Pfd. Blei in einem Gusseisenkessel bis zur Dunkelrothglut (400—500° C.), 4maliges Behandeln mit Zusätzen von je 1000 Pfd. Soda, wobei das Blei durch einen Strom warmen Windes in Bewegung erhalten wird, wo dann die erste Schlacke fast alles Arsen, Eisen und Schwefel, die zweite und dritte fast alles Antimon nebst Rest Arsen, die vierte den Rest Antimon und etwas Kupfer enthält und wieder zur nächsten Operation behuf Entfernung des Arsens kommt; Zeitdauer 20 St. Auflösen der zerkleinerten arsenhaltigen Schlacke in kochendem Wasser, Filtriren, Auskrystallisirenlassen von arsensaurem Natron, Eindampfen der Mutterlauge auf Soda. Schmelzen der zerkleinten antimonreichen Schlacke mit 6 Proc. Kohle im Eisenkessel, wobei 20—30 Proc. fast reines Antimon erfolgen, Wiederverwendung der Abfallschlacke, im Verh. von 6 : 4 mit neuer Soda gemengt, zur Durchführung des Processes, nach 4maligem Gebrauch bei zu viel Schwefel- und Eisengehalt Auflösen in Wasser, Filtriren und Eindampfen unter Zusatz von neuer Soda. Raffination des Antimons durch Umschmelzen mit 10 Proc. Soda und etwas Sand. Entsilberung und Entkupferung des Bleies durch Zink, wo dann der erhaltene Schaum etwa $^1/_{30}$

1) C. Kupelwieser, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 Nr. 26 p. 236.
2) Vergl. Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873; Braunschweig 1874 Bd. I p. 92.

des in Arbeit genommenen Bleiquantums aufnimmt. Raffiniren des noch 0,002—0,003 Zink enthaltenden Bleies durch Schmelzen mit 1—2 Proc. Soda, wobei fast chemisch reines Blei erfolgt. Behandlung des bleibenden Rückstandes bei möglichst niedriger Temperatur mit 150 Proc. Soda, wobei silberhaltiges Blei erfolgt, welches in die Zinkentsilberung geht. Zerkleinern der etwas Bleioxyd, Zinkoxyd, Kupferoxyd und Silber enthaltenden Schlacke, Behandeln mit Wasser, Filtriren, Eindampfen des Filtrates mit Soda; Behandeln des Rückstandes (etwa 10 Zink, 5 Kupfer, 1 Silber und etwas Bleioxyd) mit Schwefelsäure, welcher etwas Salpeter zugesetzt wird, Fällung des Silbers aus der Lösung als Chlorsilber, des Kupfers durch Schwefelcalcium und dann des Zinkes durch Kalkmilch; unlöslicher Rückstand enthält Gold und Schwefelblei. Der Process soll auch anwendbar sein bei Reinigung silberhaltigen Kupfers, für Platin-, Chrom-, Gold- und Silbererze. Geschmolzenes kohlensaures Natron verwandelt sich unter Einfluss von Wasserdampf in Aetznatron.

Richter und Hübner[1]) geben in einem Reiseberichte aus Mexico Notizen über die Verwerthung der Amalgamationsrückstände durch den Pateraprocess in Guanasevi (Mexico). Die Erze des Guanasevier Distriktes, welche grösstentheils „rebellischer Natur“ sind, wie man in Mexico sich ausdrückt, d. h. die in Folge ihres grossen Zink- und Bleigehaltes nicht für die Amalgamation geeignet erscheinen, wurden vielleicht schon seit längerer Zeit abgebaut; allein der Umstand, dass man einestheils die reinen Bleiglanzerze gar nicht zugutemachen konnte, und anderntheils die Thatsache, dass man die mehr oder weniger Zinkblende und Bleiglanz haltigen Erze nur mit viel Silber- und Quecksilberverlust beneficiren konnte, mag dazu beigetragen haben, dass der ganze dortige reiche Erzdistrikt nur wenig ausgearbeitet wurde, und dass die vielen reichen Silbergänge nur in Teufen bis zu kaum 100 Fuss bekannt wurden. Es musste mithin von grossem Interesse erscheinen, Versuche kennen zu lernen, welche darauf gerichtet sind, die dortigen Erze vollkommener zu verhütten, und gespannt gingen die Referenten daran, einen Process zu studiren, der vielleicht dazu bestimmt ist, manche andere in Concurrenz tretende Processe aus dem Felde zu schlagen. Ist auch dieser Process der Theorie und Praxis nach genugsam bekannt, es ist nämlich der sogen. Pateraprocess, so verdient immerhin ein Unternehmen Beachtung, welches mitten in die Wildniss eine bisher in Mexico nur wenig gekannte Zugutemachungsmethode mit Erfolg einführt und dem Fortschritt auch in Gegenden Bahn bricht, wo man bisher nur in der alten historischen Patio-Amalgamation Bürgschaft für eine erfolgreiche Verarbeitung der Erze sah. Dieser Process wurde von einem Herrn Alexander eingeführt, der vorläufig seine Bestrebungen nur auf die Verwerthung der Amalgamationsrückstände richtete; es ist indess nicht zu bezweifeln, dass auch die rohen Erze mit gleichem Erfolge diesem Verfahren unterworfen werden können. Da die Theorie dieses Processes als bekannt

---

1) Richter und Hübner, Zeitschr. für das Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1873 p. 142.

vorausgesetzt werden kann, so seien zunächst einige praktische Details des Verfahrens und alsdann die ökonomischen Resultate, soweit sie in Erfahrung gebracht werden konnten, angegeben.

α) Vorbereitende Arbeiten. Die zu verarbeitenden Rückstände, lamas, fallen bei der Amalgamation aus dem carcamo, — jenem Bassin, in welches die vom Quecksilber beim Reinigen desselben im lavadero abfliessenden Schlämme abgelassen werden. — Sie bilden einen schwefelkies- und zinkblendehaltigen Schliech, der mehr oder weniger erdige Massen aufweist. Die Gehalte dieser lamas schwanken zwischen 10 und 13 Unzen Silber pro carga,[1]) was einen Durchschnittsgehalt von 11,5 Unzen Silber p. c. oder von 0,24 Proc. Silber ergiebt. Anfänglich unterwarf man diese Massen direct dem Rösten; aber als man fand, dass die in denselben vertheilten feinen schieferigen Theile das Aussüssen mit Wasser sehr erschwerten, führte man noch eine Manipulation ein, welche zum Zweck hat, jene zähen Bestandtheile zu entfernen. Indem man nämlich die „lamas" in arrastras (Erzmühlen) unter Wasserzusatz mahlt und die Schlämme über Sümpfe gehen lässt, werden die zähen Theile in dem Maasse hinweggeführt, dass jetzt ein 4stündiges Auslaugen sämmtliche in Wasser löslichen Metallsalze extrahirt, während früher erst nach 3tägigem Auslaugen die Waschwasser sich frei von Metallen zeigten. Hat das vorherige Mahlen der zu extrahirenden Massen eine Beschleunigung des Processes zur Folge, so gewährt es auch noch den Vortheil, einen guten Theil des Goldes der Gewinnung zugänglich zu machen; denn indem man die arrastras wie bei der Amalgamation mit Kupferamalgam beschickt, macht man es möglich, einen Theil des vorhandenen metallischen Goldes auszuziehen, auf dessen Gewinnung[2]) durch die Extraktion doch nicht mit derselben Sicherheit zu rechnen ist.

β) Das Rösten. Diese Operation ist wohl unter den bei dem Patera-Process auf der Hütte des Hrn. Alexander durchgeführten Operationen die vollkommenste, und bei Anlage einer grösseren Fabrik für dieses Zugutemachungsverfahren würde die Verbesserung des Röstens die Hauptaufgabe des leitenden Technikers sein müssen. Zur Zeit röstet man dort in einem gewöhnlichen Flammröstofen, an welchen nicht einmal Condensationskammern angehängt sind; Silberverlust und Röstkosten werden mithin sehr gross, und da auch das Durchsetzquantum ein nur geringes ist, so ist a priori anzunehmen, dass das jetzige Röstverfahren für einen demnächst einzurichtenden grösseren Betrieb unzweckmässig ist. — Die Chargen betragen 9 Ctr. mexicanisch und bleiben 6 Stunden lang im Ofen, die Röstkosten betragen bei

1) 1 carga = 3 Ctr. mexicanisch = 2,7603 Zollctr.

2) Dass ein Theil Gold unter Umständen mittelst unterschwefligsauren Kalks extrahirt werden kann, erfuhr Herr Alexander; denn er constatirte, dass, bevor er das Gold in den arrastras auszog, die von der Laugerei resultirenden Silber bis zu 0,058 Proc. Gold hielten. Ohne Zweifel lässt dieser Umstand auf eine zufällige Bildung von Goldchlorid schliessen; wie aber eine vollständige Chlorirung sämmtlichen Goldes neben derjenigen des Silbers im Röstofen zu erzielen sei, darüber liegen noch keine Erfahrungen vor und kann man mithin nicht mit Sicherheit auf eine namhafte Extraktion des Goldes bei der Patera'schen Laugerei rechnen.

len unten angegebenen Preisen [1]) von Holz, Salz und Löhnen = 3,5 reales pro 1 Ctr. mexicanisch oder 1,7 Reichsmark pro 1 Zollctr. Da das gesammte Röstverfahren sicherlich nicht zum Muster dienen kann, so wurde Abstand genommen, die einzelnen dabei vorkommenden Manipulationen zu studiren, und genüge blos zu erwähnen, dass die Chlorirung trotz des grossen Gehaltes an Schwefelkies, welchen die „lamas" aufweisen, eine nur annähernd vollständige ist, was ja deutlich daraus hervorgeht, dass die Rückstände des Processes immer noch 1—2 Unzen Silber pro carga oder 0,02—0,04 Proc. Silber enthalten. Ueber den Silberverlust durch das Rösten konnte Herr Alexander keine genaue Angabe machen; er theilte nur mit, dass der gesammte Silberverlust 20 Proc. betrage.

γ) Das Auslaugen des Röstgutes. Die chlorirten Massen kommen direct vom Ofen in ein hölzernes, mit einem Siebboden versehenes Bassin, welches gross genug für die Aufnahme einer ganzen Röstcharge = 9 Ctr. mexicanisch ist, welche durchschnittlich den Boden nicht höher als 16 Zoll bedecken darf. Hierin wird nun die erste Auslaugung mit Wasser vorgenommen, welche bekanntlich zum Zweck hat, alle im Wasser löslichen Chloride und sonstigen Salze, auch schwefelsaures Natron zu entfernen. Schon nach vierstündigem Waschen schlägt man das Bassin aus und bringt die Massen in einen zweiten ebenfalls mit Siebboden versehenen Bottich, wo nach einem nochmaligen Begiessen mit Wasser die Laugerei mit unterschwefligsaurem Kalk vorgenommen wird. Dieses weitere Auswaschen mit Wasser nach dem Ausschlagen hält man für unbedingt nothwendig, da, wie er beobachtet hat, allemal, wenn auch nach dem Aussüssen im 1. Bassin die Waschwasser keine Metallsalze mehr enthalten hatten, nach dem Ausschlagen in den 2. Bottich bei erneutem Aufgiessen von Wasser sich immer wieder etwas Chlorsalze lösten. Erst wenn die von diesem Bottich ablaufenden Waschwasser mit Schwefelcalcium keine Färbung mehr geben, hält man das Auswaschen für beendigt und schreitet dann erst zum Auslaugen des Chlorsilbers mit einer $^1/_2{}^0$ Beaumé starken Lösung von unterschwefligsaurem Kalk. Der Theorie nach sollen 2 Gewichtstheile des letzteren, 1 dergl. des ersteren lösen; man führt nun nicht das gesammte vorhandene Chlorsilber in ein einziges Quantum seines Lösungmittels über, sondern man zieht es vor, jenes in 2 Partien zu trennen, nämlich in eine, welche im Anfang, und eine, welche gegen das Ende der Operation extrahirt wird. Denn es ist beobachtet worden, dass im Anfange des Laugens procental bedeutend weniger von schwefelsaurem Blei und von den beim Rösten unvermeidlich gebildeten und im Wasser nicht gelösten Sub- und Oxychloriden der unedlen Metalle in Lösung gehen. Man erreicht somit den Vortheil einer Concentration, die namentlich da sehr willkommen ist, wo die Natur der Erze die Bildung grösserer Mengen von im Wasser nicht oder nur theilweise, aber in unterschwefligsaurem Kalk löslichen Metallsalzen begünstigt, welche später beim Fällen mit Schwefelcalcium

---

1) In Guanasevi kosten 3 Ctr. Fichtenholz = 2 reales (1 peso = 8 reales = 4 Reichsmark), 1 Ctr. Meersalz = 2 pesos 2 reales, 1 Arbeiter erhält für 1 Schicht à 12 Stunden 4 reales.

das Präcipitat verunreinigen und den Silbergehalt desselben herunterziehen. — Das Auslaugen einer Charge à 9 Ctr. mit Wasser und später mit unterschwefligsaurem Kalk nimmt nur 6 Stunden zusammen in Anspruch, bedeutend länger dauern die nachfolgenden Operationen des Fällens und Filtrirens. Man fällt mit einer 25—30^0 Beaumé starken Schwefelcalciumlösung und erzielt aus dem ersten Quantum der Silberlösung ein Präcipitat mit einem Silbergehalt von 50—55 Proc., und aus dem 2. eines dergl. von 35 bis 40 Proc. Nimmt man für das 1. Präcipitat einen Durchschnittsgehalt von 52 Proc. Silber und für das 2. einen von 37 Proc. an, so ergeben sich, da der mit denselben verbundene Schwefel 7,7 bezw. 5,5 Proc. ausmacht, nicht weniger denn 40,3 bezw. 57,5 Proc. unliebsamer Schwefelmetalle, welche durch einen Separatprocess vom Silber getrennt werden müssen. — Das Filtriren der Niederschläge geschieht über Segeltuchfiltern, die ca. 1 Ctr. Masse halten; aus denselben schlägt man das Präcipitat, wenn es sich etwas zusammengesetzt hat, aus, worauf es in einer einfachen Hebepresse zu Kuchen gepresst wird. Es liegt nahe, die kupferhaltigen Waschwasser durch Eisen zu entkupfern; da aber der Preis des letzteren in Guanasevi so ungemein hoch ist (1 Pfd. = 2 reales = 10 Sgr.), so muss vorläufig davon abgesehen werden.

δ) *Weitere Zugutemachung der Präcipitate.* Die beste Verwerthung der Präcipitate würde unbedingt durch den Verkauf nach Deutschland erzielt werden und war der Besitzer der Hütte auch leicht hiervon zu überzeugen; so lange indessen derselbe nur über geringe Betriebsmittel verfügt und gezwungen ist, seine Hüttenprodukte rasch in Geld umzusetzen, sieht er sich genöthigt, wenigstens das silberreichere Präcipitat loco Guanasevi sofort zu verarbeiten. — Die Zugutemachung daselbst ist freilich eine ziemlich unvollkommene. Die Kuchen werden in einem Treibeofen getrocknet, hierauf einem stärkeren Feuer behufs Entzündung des Schwefels ausgesetzt, worauf nach dem Abbrennen desselben das vollständige Eingehen zu einer flüssigen Masse bei geringerer Hitze abgewartet wird (wahrscheinlich bedingt durch die Einwirkung von Bleioxyd und schwefelsaurem Blei auf Schwefelblei), um dann Blei nachzusetzen, welches das vorhandene Silber aufnehmen soll. Nach Abziehen eines speiseartigen Produktes kann man dann das Blei abtreiben, wobei eine schwarze Glätte resultirt. Der Nachtheil dieser Methode liegt gewiss in der Bildung steiniger und speisiger Produkte, die bei dem Mangel von Schachtofenprocessen nicht verwerthet werden können. Uebergehend zu den ökonomischen Resultaten des Patera-Processes sei zunächst hervorgehoben, dass in Guanasevi die Hauptbetriebsmaterialien, Kalk, Schwefel und Chlornatrium, die in manchen Localitäten den Process ihres hohen Preises wegen unmöglich machen, ebensowohl als die übrigen Factoren einer billigen Verhüttung: Arbeitskräfte und Brennmaterialien, verhältnissmässig wohlfeil sind. So kostet 1 Ctr. Schwefel (von Mapimi) nur $5^1/_3$ pesos und 1 Ctr. Chlornatrium (Meersalz von Alamos) nur $2^1/_4$ pesos. Da ferner die Herstellung von Schwefelcalcium eine wenig kostspielige ist, indem man 1 Gewichtstheil Kalk mit $^2/_3$ Gewichtstheilen Schwefel in einem kupfernen Kessel kocht, und ausserdem der unterschwefligsaure Kalk sich aus einer der Luft ausgesetzten

Lösung von Schwefelcalcium von selbst bildet, so stellen sich die Betriebskosten sicherlich niedriger, als diejenigen der Amalgamation. Genauere Betriebs-Daten waren hierüber nicht zu erlangen; indessen lässt sich immerhin ein Schluss auf die Gestehungskosten ziehen, wenn man den beiliegenden Tarif zu Grunde legt, nach welchem man die Rückstände einkauft. Verf. verarbeitet demnach schon rohe, nicht verarbeitete Schlämme mit nur 8 Unzen Silber pro carga, also von 0,165 Proc. Silber, und zwar bezahlt er derart, dass er bei einem solchen Gehalt die Hälfte des durch die Probe ermittelten Silbers in Form von Barren restituirt. Bei Rückständen mit 8 Unzen Silber p. c. ist er also in der Lage, 4 Unzen davon restituiren zu können, und da bei 20 Proc. Silberverlust nur 6,4 Unzen überhaupt ausgebracht werden, so ergiebt sich ein Quantum von 6,4 — 4 = 2,4 Unzen Silber (Werth 2,4 pesos), welches Gewinn und Verhüttungskosten (General- und eigentliche Betriebskosten) decken soll. Erwägt man nun, dass die Hütte Alexander's nur für die Zugutemachung von 6 cargas pro Tag eingerichtet ist (man arbeitet nicht in der Nacht), und mithin nur 6. 2,4 = 14,4 pesos ausfallen, so kann man wohl mit einiger Sicherheit schliessen, dass die Verhüttungskosten pro carga nicht wohl mehr als 2 pesos, d. i. pro Zollctr. 29 Reichsmark, eher aber noch weniger, betragen werden.

So unvollkommen auch die Verhüttung auf dem in Rede stehenden Etablissement Angesichts der grossen Silberverluste genannt werden mag, namentlich wenn man die Resultate europäischer Verhüttung gegenüberstellt, so lehrt doch die Praxis, dass die dortige selbst in einem kleinen Maassstabe und in einzelnen Manipulationen mangelhaft durchgeführte Zugutemachung nach Patera's Process einen Fortschritt in der Mexicanischen Metallurgie bezeichnet! Die vielen kleinen Hüttenbesitzer in Guanasevi ziehen es vor, ihre „lamas“ an das Etablissement zu verkaufen, statt dieselben auf ihren eigenen Hütten zu verwaschen, abzurösten und ein zweites Mal auf ihre allerdings nicht musterhafte Weise zu amalgamiren. — Ebenso aber, wie die „lamas“ mit den oben angegebenen Resultaten zugutegemacht werden, muss man auch die rohen Erze mindestens mit demselben Erfolge verarbeiten können, die ja dieselben Schwefelmetalle wie die ersteren und procental sogar wahrscheinlich bedeutend weniger von ihnen enthalten, und es steht zu erwarten, dass mittelst vollkommenerer Röstung, und namentlich mit grossartigeren Betriebseinrichtungen, als wie die des in Rede stehenden Etablissements sind, der Patera-Process der alten Mexicanischen Amalgamation in Guanasevi den Vorrang ablaufen wird. Leider lassen sich keine exacten Zahlenvergleiche zwischen beiden Methoden aufstellen, da über Verhüttungskosten und namentlich Silberverlust bei der Amalgamation „rebellischer“ Erze in Guanasevi keine sichere Auskunft zu erlangen war. Nur bezüglich des Quecksilberverlustes wurde ermittelt, dass derselbe dem 3fachen Gewicht des vorgelaufenen Silbers gleichkomme, mithin mehr als das Doppelte, als bei der Amalgamation „dociler“ Erze betrage. Nichtsdestoweniger sei eine ungefähre Taxation beider Processe versucht.

Nimmt man an, es würden die Guanasevier Erze in grösseren Massen als wie auf den vielen kleinen Haciendas in Guanasevi, und von besseren

Technikern, mithin billiger verarbeitet, etwa so wie auf einer der grösseren Haciendas in Guanajuato, und setzt man voraus, die Zugutemachungskosten einer carga Erz mit z. B. 3 Mark Silbergehalt (= 0,50 Proc.) seien nur so gross wie auf einer dortigen, ebenfalls nicht mit Wasserkraft versehenen Hacienda, woselbst die Preise der Betriebsmaterialien, des Futters und der Arbeitskraft etwa gleich hoch sind, nämlich = 4,4 pesos, so würde sich immerhin durch den Mehrverbrauch an Quecksilber bei einem Werth desselben von 100 pesos pro 1 Ctr. mexicanisch pro 1 carga ein Mehraufwand von 2,25 pesos herausstellen und sich für die Verhüttungskosten eine Summe von 4,40 + 2,225 pesos = 6,65 pesos pro 1 carga ergeben.

Dieser Summe steht der muthmaassliche Betrag von 2 pesos Zugutemachungskosten pro carga bei dem Patera-Process gegenüber. Um nun zu einem Abschluss zu gelangen, müssen bezüglich der Silberverluste allerdings Annahmen gemacht werden. Was den Verlust bei der Amalgamation anlangt, so würde derselbe bei den „rebellischen" Guanasevier Erzen unmöglich so niedrig wie in Guanajuato sein, nämlich 7 Proc., und man würde sehr vorsichtig rechnen, nähme man 15 Proc. an. Hingegen stände zu erwarten, dass der Silberverlust bei dem Patera-Process durch eine vollkommenere Röstung bedeutend herabgezogen würde. Die Stetefeld'schen chlorirend röstenden Oefen [1]) arbeiten mit nur 10 Proc. Silberverlust und da in denselben bis zu 95 Proc. vom Silber chlorirt werden, so könnte der Gesammtsilberverlust auf ca. 15 Proc. vermindert werden. Aber auch wenn man 20 Proc. Silberverlust beibehält, so stellt sich das Endresultat immerhin zu Gunsten des Patera-Processes heraus. Bei einem derartigen Verlust würde sich nämlich ein Ausbringen durch letzteren Process von 2,4 Mark aus Erzen mit 3 Mark Silber pro carga gegenüber dem Ausbringen von 2,5 Mark Silber bei der Patio-Amalgamation, also 0,1 Mark Silber weniger ergeben, so dass, behufs eines Vergleiches, zu den Zugutemachungskosten durch den Patera-Process 0,1. 8 = 0,8 peso zu addiren wären. Es betragen demnach die Verhüttungskosten einer carga Schliech resp. Erz mit 3 Mark Silberinhalt:

durch den Patera-Process 2,8 pesos (hoch gerechnet), d. i. pro Zollctr. = 4,06 Reichsmark,

durch die mexicanische Amalgamation 5,5 pesos (niedrig gerechnet), d. i. pro Zollctr. = 7,97 Reichsmark.

Als einen weiteren Vorzug vor letzterem Process muss übrigens auch die rasche Umsetzung der Erze in Metall gelten, die etwa nur 8 Tage in Anspruch nimmt.

Zur Verminderung des Quecksilberverlustes bei der Amalgamation empfiehlt sich ein galvanischer Apparat, der von Joseph Potts [2]) (von Treasure Hill, White-Pine, Nevada) erfunden und patentirt wurde. Diese Erfindung ist darauf begründet, dass bei Vermeidung der ausserordentlich feinen Zertheilung des Quecksilbers die Abfälle ohne

---

1) Jahresbericht 1868 p. 117; 1870 p. 92; 1871 p. 101; 1872 p. 141.

2) Joseph Potts, Min. and Scientif. Press 1873 XXVI Nr. 24; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 91.

Weiteres abzulassen sind und mit Hülfe der durch Kupfer und Zink hervorgerufenen galvanischen Einwirkung durch geeignete Vorrichtungen dem fein zertheiltesten Quecksilbertheilchen Gelegenheit gegeben wird, sich als Amalgam auf dem geriffelten Boden jener Vorrichtungen niederzuschlagen und so wiedergewonnen zu werden. Der Apparat besteht im Wesentlichen aus einem mit ganz geringer Neigung aufgestellten Kasten aus Kupferblech, der auf dem Boden mit schräg laufenden Reifen versehen ist. Am obern Ende desselben mündet ein kupferner Trichter, in welchem eine Fütterwalze den in den Trichter gegossenen Abfall in kleinen angemessenen Quantitäten auf den Boden des Kupferkastens gelangen lässt, damit er auf dem gereiften Boden langsam nach dem untern offenen Ende zu ablaufe. An diesem untern offenen Ende des Kastens ist noch ein kürzerer Kasten aus Kupferblech, mit grösserer Neigung angenietet, der an beiden Seiten offen ist, den Abfall aus dem obern Kasten aufnimmt, und nachdem derselbe über zehn $1^1/_2$ Zoll hohe rechtwinklig gestellte durchbrochene Rippen des Bodens, vermöge des stärkern Falles hinweggeflossen, in das vorgesetzte Abfallgefäss gleiten lässt. Dieser ganze Kupferapparat ist von Zinkplatten umhüllt, und, wie schon erwähnt, geschieht mit Hülfe der elektro-galvanischen Einwirkung der Niederschlag des Amalgams auf den gereiften Bodenflächen der beiden Kupferkasten in sehr vollkommener Weise.

P. L. Burthe[1]) veröffentlichte eine Abhandlung über die silberhaltigen Erze in Utah und deren metallurgische Behandlung. Diese umfangreiche Arbeit zerfällt in 4 Theile, betreffend geographische, geologische und metallurgische Mittheilungen, dann solche über Produktion im Jahre 1872. Das Verschmelzen der Erde findet wegen quarziger Beschaffenheit meist im Schachtofen, nur auf 2 Hütten im Flammofen statt und ist über das Schmelzverfahren auch in d. Bl. Ausführliches mitgetheilt. Das Schmelzen geschieht theils mit rohen Erzen, Eisenstein und Kalk in grossen Pilzöfen mit Selbststich, theils, und zwar vortheilhafter mit gerösteten Erzen. Die Entsilberung des meist verkauften Werkbleies geschieht auf den Hütten von Newark, Omaha, Chicago und San Francisco mittelst Zinks nach Balbach's Methode (Destillation des silberhaltigen Zinks), auf der Hütte Germania in Utah wendet man den Flach-Sieger'schen Process an (Raffiniren des Werkbleies im Flammofen, Entsilbern durch Zink, Schmelzen des silberreichen Zinkschaumes mit Schlacken im Schachtofen und Abtreiben des Werkbleies, Raffiniren des zinkischen Armbleies im Flammofen). Die Verarbeitung einer Tonne Werkblei kostet 66,85 Fr.; in Marseille nur 25 und in Newcastle nur 18,75 Fr. Eine Reinigung des $1^1/_2$—$2^1/_2$ Proc. Antimon enthaltenden Bleies mittelst Salpeters und Aetzkalkes, wie in der Eifel, dauerte zu lange (24 St.) und war zu kostspielig. Selbst auf den best geleiteten Hütten sind die Resultate des Schmelzens nichts weniger als zufriedenstellend; bei den armen Erzen und den hohen Schmelzkosten hat man wenig Gewinn, zumal die Metallverluste auf einzelnen

1) P. L. Burthe, Annal. des mines 1874 1 livraison p. 1; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 346.

Hütten bis zur Hälfte des Gesammtgehaltes steigen. Es waren deshalb im Jahre 1878 von 39 Hütten 24 ausser Betrieb. Dieser ungünstige Erfolg liegt weniger in einem unvollkommenen Schmelzprocess, als in Unkenntniss einer wahren Oekonomie und der Speculation. Man erbaut Hütten ohne hinreichendes Capital zu haben; dieselben können 180000 Ton. Erz verarbeiten, während man nur 30000 hat. Ausserdem ist die Gegend für den Ackerbau sehr geeignet und Communicationswege vermitteln leicht andere Industrie.

T. L. Phipson[1]) fand, als er den Silbergehalt eines aus einer Grube in Cornwall (*Phoenix silver lead mine*) herstammenden Bleiglanzes bestimmte, denselben viel grösser als gewöhnlich, und indem er das Innere des Minerals mittelst eines Mikroskops mit schwacher Vergrösserung untersuchte, sah er, dass dasselbe überall mit feinen Fäden *von metallischem Silber* durchdrungen war, welche an gewissen Stellen den Verästelungen von Spinnengewebe glichen. Dieser Bleiglanz stammte aus dem äusseren Theile des Ganges her; im Innern, wo der Bleiglanz von Bleispath in schönen Krystallen begleitet ist, findet sich kein metallisches Silber.

Adams[2]) schildert die Behandlung der Gold- und Silbererze auf nassem Wege und durch Pfannenamalgamation ohne Röstung. Eine gründliche Beschreibung des sogen. Washoeprocesses[3]), welcher nachstehende Operationen erfordert: Vorbereitung des Erzes für das Stampfwerk, das Pochen, das Absetzen der Pochtrübe in Sümpfen, Behandlung in Pfannen, erhaltene Produkte in den Settlers, Agitators und Concentrators, Auspressen des Quecksilbers und Destilliren des Amalgams, Behandlung der Abgänge, Quecksilberverlust.

Prime[4]) beschreibt die chilenische Amalgamation. Dieselbe, im Jahresberichte[5]) unter dem Namen des Kröncke'schen Verfahrens wiederholt beschrieben, ist weit einfacher als das europäische Amalgamationsverfahren und arbeitet viel rascher, als das amerikanische.

J. H. Selwyn[6]) (in London) liess sich (in England) ein Verfahren der Behandlung von Silbererzen patentiren, welches darin besteht, dass man die Erze in Bottichen mit siedender Kochsalzlösung behandelt (ohne vorherige chlorirende Röstung? d. Redact.) und das Silber aus der Lösung durch Kupfer- oder Eisenspäne fällt. Statt blosser Kochsalzlösung könne man auch ein Gemisch davon mit Salzsäure anwenden.

Mittheilungen von hohem Interesse über das Pattinsoniren und

1) T. L. Phipson, Compt. rend. LXXVIII p. 563; Polyt. Centralbl. 1874 p. 537.

2) Adams, Engin. and Min. Journ. New-York 1874 Vol. XVII Nr. 20; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 247.

3) Jahresbericht 1873 p. 139.

4) Prime, Americ. Chemist. 1873 IV Nr. 3 p. 86; Dingl. Journ. CCXII p. 46; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 232 u. 267 (*bis!* d. Red.).

5) Jahresbericht 1862 p. 74; 1863 p. 119, 134; 1866 p. 64; 1868 p. 154; 1871 p. 105, 112; 1873 p. 1847.

6) J. H. Selwyn, Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1773 p. 1427.

zusammen gebracht, bis sie endlich Kaufblei bilden, welches geschmolzen wird. Die Blöcke, welche einen höheren als den ᵗnalt besitzen, werden angesammelt, bis deren Menge den Beginn

Fig. 12.

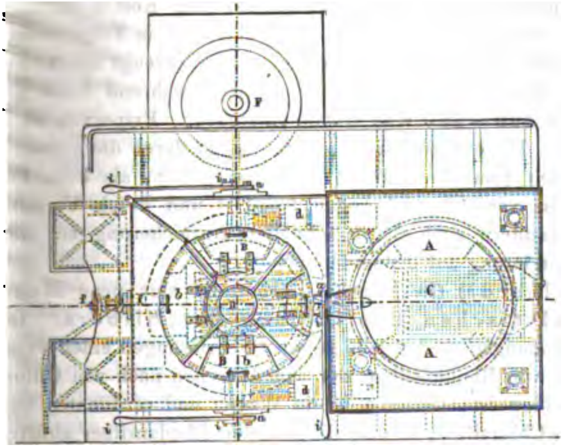


Fig. 13.

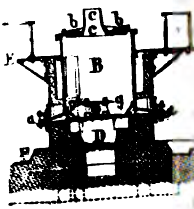
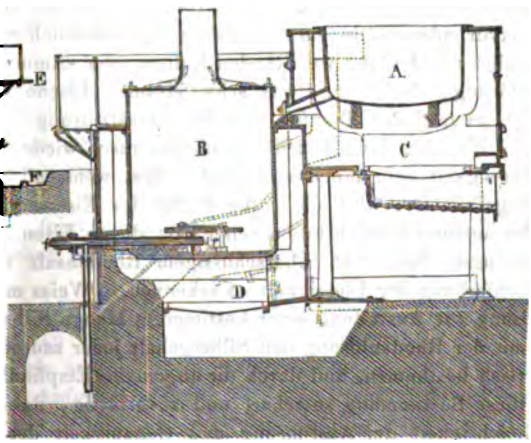


Fig. 14.



einer neuen Operationsreihe gestattet; ihr Gehalt bildet dann den Anfangsgehalt. Das Nähere in Bezug auf diese systematische Behandlung der Bleie ist ᵔᵘelle angegeben. Dieselbe enthält eine umfängliche Tabelle, we n Gehalte angiebt, durch welche ein Blei mit 170 Grm. S hindurchgeht, einerseits sich anreichernd und andererseits sich schliesslich in Kaufblei mit 1,5 Grm. Silber und in

gehalt des Reichbleies, welches zum Treiben kommt, stellt sich auf 1600 bis 2000 Grm. in 100 Kilo, je nach der Natur und dem Gehalt der verarbeiteten Werkbleie. Wenn diese Silbergehalte auch zuweilen beim gewöhnlichen Pattinsoniren erreicht werden, so dürfte dies doch nur durch eine grössere Zahl von Operationen möglich sein. Der hohe Silbergehalt des Reichbleies ist von grossem Einfluss auf die Kosten der Entsilberung.

Der zur Ausführung des Processes dienende Apparat ist durch Fig. 12 im Grundriss, durch Fig. 13 und 14 im Verticaldurchschnitt dargestellt. Er besteht aus zwei Kesseln, die in verschiedenem Niveau stehen; der obere Kessel *A*, zum Schmelzen des Bleies bestimmt, fasst 9—10 Tons; der untere Kessel *B*, für die Krystallisation bestimmt, kann 15—16 Tons aufnehmen. *C* ist die Feuerung von *A*, *D* die Feuerung von *B*. Eine Bühne *E* gestattet dem Arbeiter, die Oxyde zu entfernen und den Arbeitsgang zu überwachen. Zum Ablassen des Bleies verwendet man mit Frictionsplatten versehene Röhren. Damit das Blei nicht in das Dampfzuleitungsrohr dringt, bedient man sich eines Klappenventils. Das im Oberkessel geschmolzene Werkblei wird abgeschäumt und in den Unterkessel abgelassen. In diesem Moment führt man einen kleinen Dampfstrahl ein, um die Vermischung der Krystalle von der vorherigen Operation mit dem flüssigen Blei zu erleichtern. Ein schwacher Wasserstrahl, auf die Bleioberfläche vertheilt, begünstigt im Beginn der Operation die Erkaltung und erleichtert die Krystallbildung. Der Dampf, von einem nahen Generator erzeugt und mit 3—3$^1/_2$ Atmosphären Druck durch ein Rohr *ff* in das Bleibad geleitet, vertheilt sich hier gleichförmig in Folge des Widerstandes, den ihm eine Gusseisenplatte *g* bereitet, welche man ganz horizontal gelegt hat.

Der Kessel ist mit einem Segmentdeckel *b* versehen; die Segmente erhebt ein Arbeiter abwechselnd alle 5 oder 10 Minuten, um mit einem Spett das Blei loszulösen, welches während des Kochens mit dem oberen Theil in Berührung kam und sich daselbst festsetzte. Zwei besondere kleine Herde *d*, die man einige Augenblicke vor dem Abzapfen anfeuert, geben den Abflussröhren die erforderliche Temperatur. Der Arbeiter entfernt die Oxyde in der Operation ein Mal, Anfangs, vor Zuleitung des Dampfes. Der Segmentdeckel trägt eine kleine Esse *c*, welche den Kessel mit den Condensationskammern verbindet, in denen der Dampf die mitgeführten Oxyde im teigartigen Zustande absetzt. Man zapft ab, wenn ungefähr $^2/_3$ des Bleies sich in Krystallform befinden. Das angereicherte Blei wird in kegelförmige Vertiefungen *F* abgelassen, die sich in der Sohle befinden. Die Verschlussschieber *a* werden durch Hebel *ii* bewegt; die Röhren besitzen Gitter, welche die Krystalle zurückhalten. Jeder Gussblock wiegt ca. 2500 Kilo; man erhält pro Operation zwei Blöcke oder 5000 Kilo; dies ist ein Drittel des Kesselinhaltes.

Die in einer Reihe von Operationen erlangten Bleiblöcke werden mittelst eines Dampfkrahnes emporgehoben und nach ihrem Silbergehalte um den Apparat geordnet; sie kommen nach und nach zu den folgenden Operationen. Die in dem Kessel *B* verbliebenen Bleikrystalle werden nämlich immer wieder mit Blei von nahezu gleichem Silbergehalt wie sie, also mit immer silber-

ärmerem Blei zusammen gebracht, bis sie endlich Kaufblei bilden, welches dann in *B* geschmolzen wird. Die Blöcke, welche einen höheren als den Anfangsgehalt besitzen, werden angesammelt, bis deren Menge den Beginn

Fig. 12.

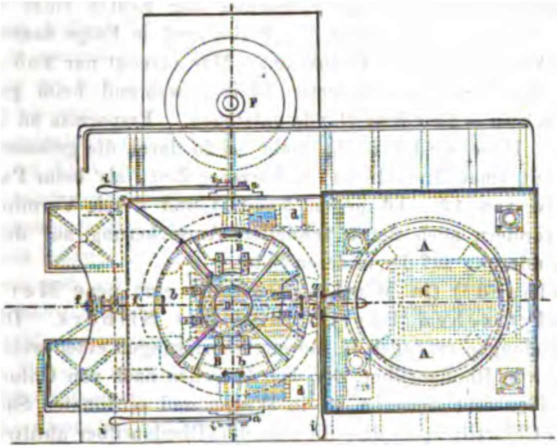
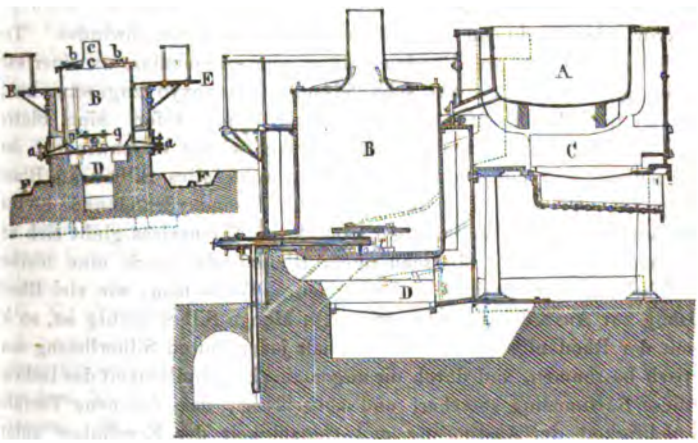


Fig. 13. Fig. 14.



einer neuen Operationsreihe gestattet; ihr Gehalt bildet dann den Anfangsgehalt. Das Nähere in Bezug auf diese systematische Behandlung der Bleie ist in unserer Quelle angegeben. Dieselbe enthält eine umfängliche Tabelle, welche die allmäligen Gehalte angiebt, durch welche ein Blei mit 170 Grm. Silber in 100 Kilo hindurchgeht, einerseits sich anreichernd und andererseits sich entarmend, um sich schliesslich in Kaufblei mit 1,5 Grm. Silber und in

Reichblei oder Treibblei mit 1800 Grm. Silber in 100 Kilo zu trennen. Das Kaufblei wird in Formen gegossen, die in einem Kreisbogen stehen, dessen Mittelpunkt die Mündung der Abflussröhre bildet; sie werden mittelst einer auf einem Zapfen drehbaren Rinne gefüllt.

Die Vortheile des neuen Processes sind folgende: Verminderung und für die spanischen Bleie völlige Ersparniss der Kosten einer vorgängigen Reinigung. Geringere Oxydation des Bleies und in Folge dessen geringere Kosten und Verluste bei der Reduktion. Man erzeugt nur 200—220 Kilo Oxyde auf die Tonne verarbeiteten Bleies, während beim gewöhnlichen Pattinsoniren 400—550 Kilo Oxyde entstehen. Ersparniss an Zeit und an Arbeitslohn. Diese wird erreicht nicht allein durch die grössere Schnelligkeit der Arbeit (man krystallisirt in kürzerer Zeit, als beim Pattinsoniren, im Verhältniss von 13—16 gegen 9—10) und durch Verminderung des Personals, sondern auch durch schnellere Anreicherung auf der einen und Gehaltsverminderung auf der anderen Seite.

J. Volhard[1]) (in München) ermittelte eine neue Methode der maassanalytischen Bestimmung des Silbers. Die löslichen Rhodanverbindungen erzeugen in sauren Silberlösungen einen weissen käsigen Niederschlag von Rhodansilber, der dem Aussehen nach von Chlorsilber nicht zu unterscheiden ist; derselbe ist in Wasser und verdünnten Säuren ebenso unlöslich wie Chlorsilber, so dass die von dem Rhodansilber abfiltrirte Flüssigkeit, wenn genügend Rhodansalz zugesetzt worden war, durch Salzsäure oder Kochsalzlösung nicht im Mindesten getrübt wird. Den gleichen Niederschlag von Rhodansilber giebt mit Silberlösung auch die blutrothe Lösung des Eisenoxydrhodanats, indem ihre Farbe augenblicklich verschwindet. Tropft man daher eine Lösung von Rhodan-Kalium oder -Ammonium zu einer sauren Silberlösung, der man etwas schwefelsaures Eisenoxyd zugesetzt hat, so erzeugt zwar jeder Tropfen der Rhodansalzlösung sofort eine blutrothe Wolke, die aber beim Umrühren ebenso rasch wieder verschwindet, indem die Flüssigkeit rein milchweiss wird. Erst wenn alles Silber als Rhodansilber gefällt ist, wird die rothe Farbe des Eisenoxydrhodanats bleibend. Bei der ausserordentlich intensiven Farbe dieses Eisensalzes giebt sich schon die geringste Spur von überschüssigem Rhodansalz durch eine bleibende Röthlichfärbung der Flüssigkeit zu erkennen. Weiss man, wie viel Rhodansalzlösung zur Ausfällung einer bestimmten Menge Silber nöthig ist, so kann man mit der Rhodanlösung den Silbergehalt jeder sauren Silberlösung maassanalytisch bestimmen, und durch die ungemeine Empfindlichkeit des Indicators wird diese Bestimmung so scharf und zuverlässig, dass das neue Verfahren, was Leichtigkeit der Ausführung und Genauigkeit der Ergebnisse anlangt, von keiner bis jetzt bekannten Titrirmethode übertroffen wird. Diese Methode ist einer sehr allgemeinen Anwendung fähig, denn es lassen sich mit derselben alle durch Silber aus sauren Lösungen fällbare Körper, wie

---

1) J. Volhard, Journ. für prakt. Chemie 1874 IX p. 217; Chem. Centralbl. 1874 p. 407; Buchner's Repertor. 1874 XXIII p. 745; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 2 p. 64.

Chlor, Brom, Jod, ungemein rasch und sicher bestimmen, indem man dieselben mit Silberlösung von bekanntem Gehalte vollständig ausfällt und den Ueberschuss des zugesetzten Silbers mit einer Lösung von Rhodansalz zurücktitrirt; besonders für die Bestimmung der genannten Elemente in organischen Verbindungen wird die neue Methode einem längst gefühlten Bedürfniss abhelfen.

Vor dem bekannten von Mohr angegebenen Verfahren der Titrirung des Chlors in neutralen Chlormetallen, bei welcher die Farbe des chromsauren Silbers als Indicator dient, hat die neue Methode sehr wesentliche Vorzüge: 1) sie wird in saurer Lösung ausgeführt, während das Mohr'sche Verfahren neutrale Flüssigkeiten voraussetzt, was seine Anwendung sehr beschränkt; 2) die Verbindung, deren Farbe als Indicator dient, ist löslich; die Färbung einer vorher farblosen Lösung ist aber viel leichter zu erkennen als das Entstehen eines gefärbten Niederschlages inmitten eines ihn umhüllenden und seine Farbe verdeckenden weissen Niederschlages; 3) das Salz, welches man zusetzt, um mit der Titrirflüssigkeit die Färbung zu erzeugen, das schwefelsaure Eisenoxyd, ist selbst ungefärbt und kann daher in beliebiger Menge zugesetzt werden. Dies ist für die neue Methode sehr wesentlich. Da das Eisenoxydrhodanat sich in einer Flüssigkeit bildet, welche von Mineralsäuren stark sauer ist, so findet nur partielle Umsetzung statt und bei diesen ist bekanntlich das Mengenverhältniss der auf einander wirkenden Körper von grossem Einfluss. Man kann sich leicht davon überzeugen, dass die Intensität der Färbung, welche durch eine gegebene Menge von Rhodansalz in einer Eisenoxyd haltenden Flüssigkeit hervorgebracht wird, im Verhältniss zu der Menge des Eisenoxyds steht; durch einen Tropfen einer verdünnten Lösung von Rhodanammonium wird die concentrirte Eisenoxydlösung viel stärker gefärbt als die verdünnte, wenn auch letztere schon viel mehr Eisenoxyd enthält als zur Bindung aller Rhodanwasserstoffsäure nöthig wäre. Man setzt also der Silberlösung, um sie mittelst Rhodanlösung zu titriren, eine beträchtliche Menge von Eisenoxydlösung zu; wenn genügend Säure vorhanden ist, verschwindet die braune Farbe der Eisenlösung vollständig. Es folgt darauf eine Vergleichung dieser Methode mit der Gay-Lussac'schen und dann eine Beschreibung der Ausführung derselben.

G. C. Wittstein[1]) beschrieb das Verfahren der Bestimmung des Cyankaliums in Silberbädern. Um festzustellen, ob gebrauchtes Silberbad noch neue Mengen Silber aufzunehmen im Stande sei, wurde dem Verf. die Aufgabe gestellt, das Cyankalium des Bades zu bestimmen. Er erreichte den Zweck dadurch, dass er das Cyankalium in essigsaures Kali verwandelte, letzteres aus der eingetrockneten Masse durch absoluten Weingeist extrahirte, durch Salzsäure in Chlorkalium überführte und dieses dann auf Cyankalium berechnete. Dabei bespricht Verf. mehrere

---

1) G. C. Wittstein, Dingl. Journ. CCXII p. 137; Chem. Centralbl. 1874 p 394; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 12 p. 565.

Punkte, ohne deren Berücksichtigung bedenkliche Irrthümer begangen werden können. 1) Für den wiederholten Gebrauch einer solchen Flüssigkeit zur galvanischen Versilberung ist es eigentlich nur von Interesse zu erfahren, wie viel freies Cyankalium dieselbe enthält, weil nur darnach die Quantität des noch aufzunehmenden Silbers bemessen werden kann, — nicht aber, wie viel Cyansilberkalium noch vorhandenes Cyankalium. Da jedoch nach dem obigen Verfahren auch das letztere mit in die Bestimmung hineingezogen, resp. schliesslich ebenfalls als Chlorkalium erhalten wird, so bedarf dasselbe einer besonderen Bestimmung, welche indess keine Schwierigkeit hat, indem nur das demselben entsprechende Silber ermittelt zu werden braucht, um daraus auf Grund der bekannten Formel $KAgC_2N_2$ das Cyankalium und das ihm entsprechende Chlorkalium zu berechnen. 2) Eine zweite Correction erwächst aus der (steten) Anwesenheit des kohlensauren Kalis im Silberbade; seine Bestimmung unterliegt gleichfalls keiner Schwierigkeit; denn durch Chlorcalcium setzt es sich um in Chlorkalium und kohlensauren Kalk, dessen Gewicht auf kohlensaures Kali und auf Chlorkalium berechnet wird. 3) Nach Abzug des aus dem Cyansilberkalium und aus dem kohlensauren Kali entstandenen Chlorkaliums von dem (zuerst erhaltenen) Gesammtchlorkalium bleibt noch eine dritte Correction übrig.

Das den Namen „geschmolzenes Cyankalium" führende und zur galvanischen Versilberung ausschliesslich angewandte Salz, welches durch Erhitzen gleicher Aequivalente gelben Cyaneisenkaliums und kohlensauren Kalis dargestellt wird, enthält bekanntlich ausser dem Cyankalium noch eine bedeutende Menge cyansauren Kalis, die nach früher vom Verf. angestellten Bestimmungen auf 7 Mol. Cyankalium 3 Mol. beträgt. Dieses cyansaure Kali geht durch die Einwirkung der Essigsäure natürlich ebenfalls in essigsaures Kali und durch die Salzsäure in Chlorkalium über, ist daher in dem Reste des Chlorkaliums mit enthalten und muss ebenfalls abgezogen werden. Um es nochmals zu wiederholen: das Verfahren liefert das Chlorkalium aus vier verschiedenen Quellen: 1) aus dem frei vorhandenen Cyankalium; 2) aus dem Cyankalium der Verbindung $KAgC_2N_2$; 3) aus dem kohlensauren Kali; 4) aus dem cyansauren Kali. Die Produkte der zweiten, dritten und vierten Quelle müssen also erst von dem gesammten Chlorkalium abgezogen werden, bevor aus dem Reste das Gewicht des freien Cyankaliums durch Rechnung gefunden werden kann.

Zur Ausführung übergehend knüpft Verf. gleich an einen vorliegenden Fall als praktisches Beispiel an: a) *Gesammt-Bestimmung des Kaliums im freien Cyankalium, im kohlensauren Kali und im cyansauren Kali.* 20 Kubikcentim. des Silberbades werden in einer Porcellanschale mit 10 Kubikcentim. einer 20procentigen Essigsäure vermischt, die Mischung bei mässiger Wärme eingetrocknet, der trockene, nunmehr röthliche Rückstand in ein Fläschchen gebracht, mit absolutem Weingeist übergossen, das Glas verschlossen, in gewöhnliche Temperatur gestellt, binnen 24 Stunden fleissig umgeschüttelt, hierauf filtrirt, der ungelöste Antheil mit absolutem Weingeist gewaschen, sämmtliche Flüssigkeiten bis fast zur Trockne verdunstet, mit 5 Kubikcentim.

Salzsäure von 1,120 spec. Gew. versetzt, vollständig eingetrocknet und gewogen. Das nunmehrige Chlorkalium wog 1,125 Grm. b) *Bestimmung des Kaliums im gebundenen Cyankalium.* 20 Kubikcentim. des Silberbades gaben durch Fällen mit Schwefelammonium, Absetzenlassen bei Luftabschluss, Sammeln des schwarzen Niederschlages auf einem gewogenen Filter, Auswaschen, Trocknen bei 100⁰ und Wägen 0,470 Grm. Schwefelsilber (AgS), worin 0,409 Grm. Silber. Diese entsprechen 0,508 Cyansilber, 0,247 Cyankalium und 0,283 Chlorkalium.[1] c) *Bestimmung des Kaliums im kohlensauren Kali.* 20 Kubikcentim. des Silberbades gaben durch Fällen mit Chlorcalcium, Sammeln des krystallinisch gewordenen Niederschlages, Trocknen und Wägen 0,094 Grm. kohlensauren Kalk, welche 0,129 kohlensaurem Kali und 0,140 Chlorkalium entsprechen. d) *Bestimmung des Kaliums im cyansauren Kali.* Nach Abzug der in b) erhaltenen 0,288 und der in c) erhaltenen 0,140 Grm. Chlorkalium von den in a) erhaltenen 1,125 Grm. bleiben 0,702 Grm. Chlorkalium übrig, welche das freie Cyankalium und das cyansaure Kali repräsentiren. Da diese beiden letztgenannten Salze im geschmolzenen Cyankalium nach dem der Formel 7KCN + 8KCNO entsprechenden Verhältnisse enthalten sind, so gehören von jenen 0,702 Grm. Chlorkalium 0,491 dem Cyankalium (dem freien Cyankalium des Bades) und 0,211 dem cyansauren Kali (0,229 Grm.) an. Da nun 0,491 Chlorkalium 0,428 Cyankalium entsprechen, so enthalten 20 Kubikcentim. des Bades nicht mehr als diese 0,428 Grm. freies, d. i. zur Aufnahme neuer Silbermengen fähiges Cyankalium. Das in Untersuchung genommene Silberbad enthielt mithin per Liter:

21,400	Grm.	freies Cyankalium,
12,350	„	an Cyansilber gebundenes Cyankalium,
25,400	„	Cyansilber (= 20,450 Silber),
11,450	„	cyansaures Kali,
6,450	„	kohlensaures Kali.

Der Methode anhaftende Fehler sind: 1) dass das Silber nicht vollständig unlöslich wird, sondern etwas davon bis in das Chlorkalium gelangt, jedoch so wenig, dass es durch Schwefelammonium sich nur durch eine bräunliche Färbung, übrigens auch deutlich durch den Geschmack des erhaltenen Salzes zu erkennen giebt; 2) dass das Chlorkalium selbst in absolutem Weingeiste spurweise löslich ist, mithin ein kleiner Theil des im Bade schon ursprünglich vorhandenen Chlorkaliums mit in das Extractionsmittel gelangt.

---

1) Um aus dergleichen Bädern das Silber wieder zu gewinnen, schlägt man, da Kupfer und Eisen dabei gelöst bleiben, am besten denselben Weg ein, nur mit dem Unterschiede, statt des Schwefelammoniums die billigere Schwefelleber anzuwenden. Auf 1 Gewichtstheil Silber bedarf man ungefähr ebenso viel Schwefelleber. Soll das gewonnene Schwefelsilber wieder zu galvanischen oder anderen Zwecken dienen, so löst man es in Salpetersäure, filtrirt den ausgeschiedenen Schwefel ab und verdunstet zur Trockne. Soll dagegen Silber oder Nitrat rein ausfallen, so wird der Schwefel vorher durch Erhitzen ausgetrieben.

Gold.

C. Le Neve Forster[1]) lieferte eine Schilderung der Amalgamation der Golderze in Italien. Wir verweisen auf die Abhandlung.

Ch. Stetefeldt[2]) schilderte die neue Amalgamationsmethode für Golderze von Crosby. Es ist bekannt, dass man aus Golderzen, welche Schwefelkies, Kupferkies und andere Schwefelmetalle führen, das Gold durch Amalgamation nur sehr unvollständig extrahiren kann. Das ungünstige Resultat wird weniger dadurch bedingt, dass sich das Gold nicht amalgamirt, sondern dass das Quecksilber, zu feinem Staub zerschlagen, mit den Tailings fortfliesst. Der Verlust ist also ein Verlust von Amalgam. Selbst nach der Röstung der Erze giebt die Amalgamation kein so hohes Ausbringen, als man erwarten sollte. Crosby reducirt durch sein Verfahren diese Amalgamverluste auf ein Minimum. Sein Apparat besteht aus einem hölzernen Bottich mit konischem Boden, der zu $^1/_3$ gefüllt, 3 Tonnen Erz hält. Ein hölzernes Rührwerk mischt den Erzbrei und hält ihn in Bewegung. Das Quecksilber, durch eine Brause vertheilt, tropft continuirlich auf die Oberfläche des Erzbreies. Nachdem es langsam durch die Erzmasse gesunken, sammelt es sich am Rande des Bottichs auf dem konischen Boden an und fliesst durch eine eiserne Röhre ab, sobald es ein gewisses Niveau erreicht hat. Das Abflussrohr erweitert sich am Ende zu einer Schale, die mit Leder überspannt ist, durch welches das Quecksilber filtrirt, während das Amalgam zurückgehalten wird. Der Filtrirapparat taucht in eine Lösung von Cyankalium, die den Zweck hat, das Quecksilber zu reinigen. Das von Amalgam befreite Quecksilber wird durch ein Becherwerk gehoben und beginnt von Neuem seinen Kreislauf. Nach etwa 4 Stunden ist die Amalgamation beendigt, man verdünnt mit Wasser und giebt während 10—12 Stunden den Quecksilberkügelchen Gelegenheit, sich zu vereinigen und anzusammeln und lässt die Tailings auf bekannte Weise abfliessen. Crosby hat mit dieser rationellen Methode nicht nur vorzügliche Resultate beim Ausbringen des Goldes erhalten, sondern arbeitet auch mit sehr geringen Quecksilberverlusten. Es empfiehlt sich diese Methode jedenfalls auch bei der Amalgamation von Silbererzen.

Um aus goldarmen Flüssigkeiten das Gold wieder zu gewinnen, versetzt man sie nach R. Böttger[3]) mit Zinnoxydul-Natron und erhitzt, bis alles Gold mit Zinn verbunden sich als schwarzer Niederschlag abgeschieden hat. Letzterer wird in Königswasser gelöst und nach dem Verdünnen mit Wasser durch Erwärmen mit weinsaurem Kalinatron das Gold (vollkommen zinnfrei) gefällt.

1) C. Le Neve Forster, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 256.
2) Ch. Stetefeldt, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 12; Chem. Centralbl. 1874 p. 87.
3) R. Böttger, Dingl. Journ. CCXIII p. 257.

Münzwesen.

E. Péligot[1]) bespricht die für die Goldmünzen anwendbaren Legirungen[2]). Bekanntlich hatte Frankreich seiner Zeit, indem es die französische Münzeinheit (den Franken) mit dem jetzt allgemein adoptirten Gewichts- und Maasssysteme combinirte, den ersten Schritt zu einer Münzeinigung gethan. Dieselbe ist von der Maass- und Gewichtsfrage in solchem Grade verschieden, sie setzt Interessen von so ganz abweichender Art in Bewegung, die sie mit jener Frage verknüpfenden Bande sind so locker, und selbst die Nothwendigkeit einer Erhaltung der letzteren ist so anfechtbar, dass die Metercommission sich mit diesem Gegenstande zu beschäftigen gar nicht die geringste Absicht zu hegen scheint. Mittlerweile waren seit etwa zehn Jahren von Abgeordneten fast sämmtlicher handeltreibenden Staaten beschickte Münzcommissionen wiederholt versammelt; allein als Resultat der von denselben, namentlich von der im Jahre 1867 in Paris unter Vorsitz von Mathieu tagenden internationalen Maass-, Gewichts- und Münzcommission und von der in demselben Jahre daselbst unter de Parieu's Leitung versammelten internationalen Münzconferenz gepflogenen Verhandlungen ergab sich nur die Bestätigung der mit dieser Frage verknüpften grossen Schwierigkeiten — ein Resultat, welches zu einer Einigung durchaus nicht führen konnte. Nur in Bezug auf zwei, allerdings sehr wesentliche Punkte stimmten fast sämmtliche Abgeordnete überein — darin nämlich, dass einer möglichst allgemeinen Münzeinigung die Goldwährung zu Grunde zu legen sei, und ferner in dem Verlangen, dass alle Münzen zukünftig mit einem Feingehalte von neun Zehntheilen ausgeprägt werden sollten.

Betreffs der Einführung einer Münze, welche zur Circulation in allen Ländern bestimmt sein soll, scheint der erste dieser beiden Punkte ausser aller Discussion zu stehen; doch ist dabei nicht ausser Acht zu lassen, dass die vor kurzem so vielfach erörterte Frage einer einzigen oder aber einer Doppelwährung sich — für Frankreich wenigstens — mit neuen, durch die Ereignisse der letzten Jahre geschaffenen Elementen darbietet — mit Elementen, welche für die zu Zeiten aus der gleichzeitigen Existenz der beiden Edelmetalle in der Münzcirculation eines Landes entspringenden Vortheile sprechen.

Verf. erörtert zunächst den ausgesprochenen Wunsch nach einem Feingehalte von neun Zehnteln. Seiner Ansicht nach ist die Aufrechterhaltung dieses Feingehaltes ein Hinderniss für die Einführung einer allgemeinen Münze, ist dieselbe nur von untergeordneter Bedeutung, und es würde nach seinem Dafürhalten mit einer zweckentsprechenden Auswahl von geeigneten, jetzt cursirenden Goldmünzen möglich sein, Münzstücke zu schaffen, welche

---

1) E. Péligot, Bullet. de la soc. d'encouragement 1874 Mai p. 229; Dingl. Journ. CCXIII p. 38.

2) Jahresbericht 1873 p. 175.

decimal sind in Bezug auf ihr Schrot (Gewicht), nicht aber decimal hinsichtlich ihres Korns (Feingehaltes) und die für eine allgemeine Münzeinigung erspriesslicher sein würden als die gegenwärtig circulirenden Goldstücke.

Bei der Anregung einer Erörterung dieses Punktes täuscht sich der Verf. keineswegs hinsichtlich der möglichen Ergebnisse der letzteren. Das chemische Studium der Edelmetalle aber würde keinen Fortschritt machen, wenn eine allzu rücksichtsvolle Berücksichtigung der gesetzlichen Feingehalte ein Hinderniss sein sollte für die experimentellen Untersuchungen, welche zu dem Zwecke ausgeführt wurden, festzustellen, ob es nicht möglich sein wird — abgesehen von jenen Feingehalten — Legirungen herzustellen, welche zu den diesen Metallen bestimmten Verwendungen ebenso gut oder noch besser geeignet sind. Die meisten Nationen haben für ihre Münzen den Feingehalt von neun Zehntel angenommen; derselbe bildet bekanntlich eine der Grundlagen unseres Münzsystems, insofern unser (französischer) Münzfuss von 5 Grm. in 1000 Theilen 900 Theile Feinsilber enthält[1]). Wenn die französische Goldmünze, welche denselben Feingehalt hat, in Bezug auf ihr Gewicht ein einfaches Verhältniss darböte, welche eine engere oder fernere Annäherung an das metrische Maass- und Gewichtssystem gestattete, so würde die Annahme des letzteren, wie es scheint, in einer von selbst sich ergebenden Weise zur Schaffung einer allen handeltreibenden Völkern gemeinsamen Münze führen können. Allein die für französische Verhältnisse wichtigste Goldmünze, das Zwanzigfrankenstück, wiegt 6,451 Grm.; einer so wenig decimalen Gewichtsgrösse gegenüber lässt sich, wie der Verf. sehr richtig bemerkt, nicht hoffen, dass dieses Münzstück als Basis zu einem allgemeinen Uebereinkommen verwendet werden könnte. Da überdies keine andere, nichtfranzösische Goldmünze mit dem metrischen Systeme, überhaupt mit irgend welchem, auf wissenschaftliche Elemente gegründeten Gewichts- und Maasssysteme im Einklange steht, so wird die Frage einer baldigen Lösung wohl nicht entgegengehen; dieselbe kann nur mit Hülfe von Compromissen und gegenseitigen Concessionen, deren zur gemeinsamen Genugthuung des Münzwesens und gleichzeitig einer jeden der betheiligten Parteien erfolgende Regelung sehr schwierig erscheint, zu einem guten Ende geführt werden.

Bei einer Münze sind drei, unter sich solidarische Dinge in Betracht zu ziehen: das Gewicht (das Schrot), der Feingehalt (das Korn) und der Werth (Curs- oder Handelswerth). Das Gepräge bleibt selbstverständlich in den verschiedenen Ländern verschieden und bildet die gesetzliche Bürgschaft für die Authenticität, die Echtheit des Stückes. Das Schlagen einer Goldmünze, welche der dreifachen Bedingung genügte, dass gleichzeitig ihr

1) Gleich den deutschen Vereinsthalern, den österreichischen und den süddeutschen Gulden, den griechischen 5, 1, $^1/_2$ und $^1/_4$ Drachmen-Stücken, sämmtlichen spanischen Silbermünzen, den nordamerikanischen 50, 25, 10 und 5 Cents-Stücken, den römischen Scudi und Paoli; die Bremer Halbthaler (36 Grot-Stücken) haben $986^1/_2$, die englischen Silbermünzen 925, die holländischen $2^1/_2$, 1 und $^1/_2$ Gulden-Stücke 945, sämmtliche portugiesische Silbermünzen $916^2/_3$, die ostindischen 1, $^1/_2$, $^1/_4$ und $^1/_8$ Rupien-Stücke ebenfalls $916^2/_3$ Tausendtel Feingehalt.

Gewicht, ihr Feingehalt und ihr Werth dem Decimalsysteme entsprächen, dies ist ein Problem, dessen Lösung nicht möglich ist. Um den Anforderungen des Decimalsystems Genüge leisten zu können, muss eines dieser drei Elemente den beiden anderen geopfert werden. Eine Veränderung des Werthes ist kaum zulässig, obschon Autoritäten eine Modification desselben in Vorschlag gebracht haben, insofern sie die Einführung eines 10 Grm. schweren Goldstückes von dem jetzt (in Frankreich) gesetzlichen Goldgehalte empfahlen. Der Werth dieser Münze würde 31 Franken (8 Thlr. 8 Sgr.) betragen. Die Gesetzgeber des Jahres III (der ersten französischen Republik) hatten das Ausprägen derselben auch wirklich decretirt; da aber die erste zur erfolgreichen Einführung einer neuen Münze zu erfüllende Bedingung diejenige ist, dass dieses Geldstück einen Werth repräsentirt, der sich leicht in die bis dahin gangbare Münze also, namentlich zu jener Zeit, in Silbergeld übertragen, sich in der letzteren (ohne Bruchtheile) glatt ausdrücken lässt, so hat dieses 10 Grm. schwere Goldstück das Tageslicht nie gesehen. Etwas später betrat man den Weg der Assimilation, der Werthannäherung; man nahm nämlich das Verhältniss des Goldwerthes zum Silberwerthe, welches damals = 15,5 : 1 war, zur Grundlage. Vom Franken als Einheit ausgehend, schuf man durch das Gesetz vom 7. Germinal des Jahres XI das Zwanzigfrankenstück — und zwar von demselben Feingehalte wie das Silberstück, von welchem 155 Stück auf 1 Kilogrm. gehen, so dass, wenn das Kilogramm geprägtes Silber 200 Franken gilt, die gleiche Gewichtsmenge Gold den Werth von 3100 Franken hat. In diese Werthe sind die Prägkosten mit eingeschlossen [1]). Die von den californischen und den australischen Goldbergwerken gelieferte Ausbeute hat seit ungefähr zwanzig Jahren die Münzwirthschaft der bedeutendsten Handelsvölker vollständig umgestaltet. Das früher seltene Gold ist jetzt zu dem, wenn auch nicht gebräuchlichsten, so doch wenigstens zum gesuchtesten und zu dem zur Erfüllung der Bedingungen einer Gleichförmigkeit des Münzwesens am besten geeigneten Tauschmittel geworden [2]). Das Gewicht einer Münze ist ein Gegenstand von solcher Bedeutung, dass einem jeden Staate, welcher das Decimalsystem eingeführt hat, daran gelegen sein muss, auch jenes Gewicht diesem System anzupassen oder es wenigstens so zu vereinfachen, dass Jedermann es leicht seinem Gedächtnisse einprägen kann. Denn es ist gerade das Gewicht, welches eine wirkliche Verification der Echtheit und des wahren Werthes der Münzstücke ermöglicht. Wenn bei der angestrebten Verwirklichung einer allgemeinen Münzeinigung das Silber zum Ausgangspunkte

---

1) Da diese Prägkosten dem Metallwerthe nicht proportional sind (1,50 Frcs. pro Kilogrm. Silber und 6,70 Frcs. pro Kilogrm. Gold), so ist das oben angegebene Verhältniss von 15,50 : 1,00 nicht ganz genau; es ist vielmehr = 15,58 : 1,00. Bekanntlich hat dieses Verhältniss sehr häufig, den Zeiten und den Ländern entsprechend, noch weit beträchtlichere Schwankungen gezeigt.

2) Nach Angabe des Nordamerikaners S. Rugglas sind aus den californischen und australischen Goldlagerstätten in den Jahren von 1851—1866 mehr als für 10 Milliarden Franken Gold nach den Vereinigten Staaten, Grossbritannien und Frankreich geflossen.

genommen würde, oder wenn das Gewicht der Goldstücke dem Decimalsysteme entspräche, so würde in Folge der directeren Beziehungen unseres (französischen) Geldes zum metrischen Systeme die früher oder später erfolgende Einführung des französischen Systems von Seiten anderer Länder manches Wahrscheinliche für sich haben; diese Einführung würde hauptsächlich aus dem Grunde stattfinden, weil der französische Frank vermittelst alter und ziemlich einfacher Beziehungen dem englischen Pfund Sterling, dem amerikanischen Dollar, dem österreichischen Gulden, dem russischen Rubel, dem portugiesischen Milreis u. s. w. nahe steht [1]). Man darf dabei nicht aus den Augen verlieren, dass eine jede Veränderung des Münzfusses, welcher Art dieselbe auch sei, nur dann ausführbar ist, wenn der Werth der neuen Münze von demjenigen des zur Zeit der Einführung einer solchen Veränderung oursirenden Geldes wenig abweicht. Feer-Herzog erinnert mit Recht, wie die Geschichte uns lehrt, dass alle Neuerungen im Münzwesen nicht Revolutionen waren, sondern Adaptationen und Anpassungen an das ihnen vorangegangene Münzwirthschaftssystem. Aus diesem Grunde wurde der Verf. im Verein mit Dumas veranlasst, die Einführung des Fünfundzwanzigfrankenstückes als eine erste Anbahnung der Schaffung einer internationalen Münze in Vorschlag zu bringen [2]).

Der Verf. geht nun auf die Frage bezüglich des Feingehaltes ein. Lässt sich derselbe mit Vortheil in der Weise abändern, dass das Gewicht der neuen Münze, bei gleichbleibendem Werthe derselben, den Anforderungen des metrischen Systems entspricht? Es wird Niemand einfallen, die Vorzüge des in Frankreich durch das Gesetz vom 28. Thermidor vom Jahre III eingeführten, heutzutage als eine Art von internationalen Feingehalt von fast allen Nationen angenommenen Korns oder Feingehaltes von 900 Tausendtheile in Abrede zu stellen. Die alten Goldmünzen waren freilich reicher an Gold, da sich dieses Metall um so leichter bearbeiten lässt, je feiner es ist; allein die nach und nach in der Münzfabrikation, zunächst in Folge der Verdrängung des Hammers durch den Hebel und dann in Folge der Anwendung der Presse an Stelle des Hebels, eingeführten Verbesserungen ermöglichten eine Herabsetzung des Feingehaltes, der jedoch niemals unter den oben angegebenen Betrag hinabging. Uebrigens muss man bei dieser Frage bezüglich des Feingehaltes einem gewissermaassen instinktiven Gefühle genügende Rechnung tragen, welches in den mannigfachen Verfälschungen

---

1) Diese in so bestimmter Weise aufgestellte Behauptung des Verfassers erweist sich bei näherer Betrachtung — bis auf das Verhältniss des Frank zum Pfund Sterl. (= 25 Frcs.), allenfalls auch zum österreichischen Gulden (= 2,5 Frcs.), zum portugiesischen Milreis Rechnungsmünze (= 5,5 Frcs.) und zur portugiesischen *Corôa d'oro* oder Goldkrone (= 10 Milreis Gold = 56,25 Frcs.) — als unrichtig. Denn der Dollar der Vereinigten Staaten ist = 43 Sgr. (= 5,375 Frcs.), der russische Silberrubel = 32 Sgr. 4,7 Pf., das portugiesische Milreis Silber = 41 Sgr. 3 Pf., und die portugiesische Silberkrone = 48 Sgr. 10,5 Pf. Ein deutscher Reichsthaler ist bekanntlich = 4,25 Frcs.

2) Seit einigen Monaten lässt Oesterreich Goldstücke von dem Gewichte oder Schrote (3,2258 Grm.) und dem Feingehalte oder Korne des französischen Zehnfrankenstückes (900 Tausendtel) prägen.

seinen Ursprung hat, welche das französische Geld, namentlich im 16. Jahrhundert, zu erleiden hatte, in Manipulationen der „Kipper und Wipper“, denen auch einige deutsche Souveräne und die englischen Könige nicht fremd blieben. Dieses Gefühl hat zu der Annahme geführt, dass — abgesehen von der rationellen Bestimmung des Werthes — die besten Münzen diejenigen sein müssen, welche den grössten Feingehalt haben. Diese Erinnerungen sowie die Schwierigkeiten, welche schon das Ausmünzen einer doch nur ein Zehntel Kupfer enthaltenden Legirung darbietet — einer Legirung, die sich „trocken“ und spröde erweist, wenn sie nicht von sehr geübten Händen bearbeitet wird, machen den Vorzug, welchen die Münzconferenzen dem Feingehalte von neun Zehnteln einstimmig gegeben haben, ganz erklärlich und rechtfertigen dieses Verfahren vollkommen. Bis jetzt hat auch Niemand daran gedacht, ihn abzuändern. Dennoch hat sich Verf. das Ziel gesteckt, dies selbst zu thun und hat zu diesem Zwecke sich mit eingehenden Untersuchungen über verschiedene neue Legirungen beschäftigt, welche, obschon sie von geringerem Feingehalte sind, gleichwohl zur Fabrikation ganz vorzüglicher Goldmünzen sehr geeignet zu sein scheinen.

Verf. hebt hervor, dass die Verwendung dieser Legirungen zum Vermünzen den wirklichen, inneren Werth dieser Münzen in keiner Hinsicht modificiren würde. Jedes Stück würde vielmehr genau dieselbe Menge Feingold enthalten wie bei dem gegenwärtigen Systeme. Es ist durchaus nicht die Rede von einer Nachahmung dessen, was kraft der in Frankreich promulgirten Gesetze von 1864 und 1866 in Bezug auf die kleinen Silbermünzen (Silberscheidemünzen) geschah, deren Feingehalt — unter Beibehaltung des früheren Gewichtes und Nennwerthes — auf 835 Tausendtheile herabgesetzt wurde. Nach der Ansicht des Verf.'s hat der Ausdruck des Feingehaltes einer Münze durch eine Decimalzahl, wie z. B. der Feingehalt von 900 Tausendtheilen, nicht ganz die Bedeutung, die man ihm in der Regel zuschreibt. Das Wesentliche an der Sache besteht darin, dass dieser Feingehalt, sobald er einmal festgestellt worden, correct ist, d. h. dass er die gesetzliche Zusammensetzung der Münzmaasse, des Münzmetalls, ganz genau, ohne jede Abweichung nach oben oder nach unten, also ohne jedes Plus noch Minus, repräsentirt und sich bei jedem einzelnen Münzstücke innerhalb der engen Grenzen des vom Gesetze den Münzmeistern nothgedrungen bewilligten Remediums (d. h. der Abweichungen im Schrot und Korn, welche Münzen zeigen dürfen, ohne unrichtig zu sein) hält. Zur Erreichung dieses Zieles darf keine Mühe gespart werden. Der Feingehalt ist in der That das unveränderliche Element eines Münzstückes, dessen Gewicht und wirklicher Werth in Folge der durch den Verkehr unvermeidlich herbeigeführten Abnützung verändert werden, und das nach längerer Circulation nichts anderes mehr ist, als ein seinem Feingehalte nach genau bestimmtes Metallplättchen, welches der Staat zurückkauft für einen Preis, welcher mit Hülfe einer Waage festgestellt wird.

Die Frage, ob das Publikum wirklich ein Interesse daran habe, dass dieser Feingehalt ein decimaler sei, ist zu verneinen. Derselbe ist ein latentes Element, welches sich jeder Controle entzieht und dessen Kenntniss

lediglich für denjenigen, welcher die Münzen prägt und für denjenigen, der sie zum Umschmelzen in den Tiegel wirft, von Interesse ist. So lange das Geldstück circulirt, ist der Feingehalt nur eine Frage des guten Rufes und des Vertrauens, — allerdings sicherlich eine Frage von hoher Bedeutung, denn der geringste gegründete oder auch nicht begründete Zweifel rücksichtlich seiner Identität kann wohl zur Ursache oder zum Vorwande für ernstliche commercielle Störungen werden. Dies zugestanden, ist die Frage gestattet, ob es wirklich sehr nothwendig ist, die Decimalität des Gewichtes, wie es gegenwärtig geschieht, der Decimalität des Feingehaltes zum Opfer zu bringen. Für den Fall einer verneinenden Antwort wird man darauf geführt, zu untersuchen, welche Zusammensetzung ein Kilogramm Münzgold haben müsste, dessen Werth, anstatt bei dem gegenwärtigen Feingehalte 3100 Frcs. zu betragen, bei anderen Feingehalten 3000, 2500 oder 2000 Frcs. sein würde.

Zum Zwecke dieser Untersuchung genügt es, die Verzeichnisse der Marktpreise der verschiedenen Gold- und Silbersorten zu Rathe zu ziehen, aus denen der Werth dieser Metalle bei einem bestimmten Feingehalte zu erfahren ist; diesem Werthe werden dann die Prägekosten hinzugerechnet. Diese letzteren betragen gegenwärtig in Frankreich 6,70 Frcs. per Kilogrm. Gold von 900 Tausendtheilen Feingehalt; sie können übrigens ohne grosse Nachtheile um einen geringen Betrag erhöht oder herabgesetzt werden. Das den Werth von 3000 Frcs. repräsentirende Kilogrm. Gold würde unter diesen Bedingungen einem Feingehalte von 871 Tausendtheilen entsprechen. Das Gold mehrerer älterer Münzen, namentlich der neapolitanischen Unzen, der unter Don Carlos geprägten Dukaten, der dänischen Courantdukaten, der alten tuneser Zechinen, hatten genau diese Zusammensetzung. Demzufolge kann kein Zweifel obwalten darüber, dass eine derartige Legirung wirklich für das Vermünzen geeignete Eigenschaften besitzt; allein sie eignet sich schlecht zum Theilen, indem 5 Grm. derselben einen Werth von 15 Frcs., $2^1/_2$ Grm. einen solchen von 7,50 Frcs. u. s. w. repräsentiren. Demnach ist es ohne Interesse, diese Legirung eingehender zu berücksichtigen. Die per Kilogrm. einen Werth von 2500 Frcs. vertretende Goldlegirung entspricht dem Feingehalt von 725 Tausendtheilen nebst etwa 8 Frcs. Prägekosten. Die in Frankreich angefertigten Schmucksachen haben einen dem eben erwähnten sehr nahe kommenden Feingehalt von 750 Tausendtheilen; allein der nur in Kupfer bestehende Zusatz zum Golde giebt eine zur leichten Verarbeitung zu harte Legirung. Das sogenannte rothe Gold oder Rothgold der Goldarbeiter, unter den im Handel vorkommenden Sorten dieses Edelmetalles die an Kupfer reichste, enthält immer eine kleine Menge Silber, gewöhnlich 30 Tausendtheile. Am häufigsten ersetzen die Münzmeister, um ihr Metall geschmeidiger zu machen und ihm die Farbe des Feingoldes zu geben, einen Theil des Kupfers durch eine gleiche Gewichtsmenge Silber — und zwar im Betrage von 100—125 Tausendtheilen. Für das Vermünzen würde es angemessen sein, auch dem Werthe dieses letztern Metalls Rechnung zu tragen, wodurch der Goldgehalt auf ungefähr 720 Tausendtheile vermindert werden würde. Bei Verwendung dieser Legirung, welche ohne

Zweifel zu tadellosen und brauchbaren Münzen verarbeitet werden könnte, würde das Fünfundzwanzigfrankenstück 10 Grm. wiegen und somit ziemlich genau den Werth des englischen Pfund Sterl. (oder vielmehr des Sovereign), einer der am meisten verbreiteten Goldmünzen, haben — ein Punkt, der seine Bedeutung hat [1]). Das aus dem in Rede stehenden Metalle geprägte Zwanzigfrankenstück würde 8 Grm., das Fünffrankenstück 2 Grm. wiegen.

Bis auf die aus dem Versatze mit Silber sich ergebende Complication, die sich indessen vielleicht durch die Verwendung anderer Metalle von geringerem Werthe, namentlich des **N i c k e l s**, beseitigen lassen könnte, würde sich diese Legirung ziemlich gut zum Theilen der Münzen eignen.

Die einen Werth von 2000 Frcs. per Kilogrm. repräsentirende Goldlegirung hat der Verf. eingehend studirt. Dieselbe enthält in 1000 Th. Metall 580 Th. Gold; die Kosten ihrer Vermünzung belaufen sich auf 6,57 Frcs. per Kilogrm. Der Marktpreis des diesen Feingehalt besitzenden Goldes ist in der That auf 1993,43 Frcs. per Kilogrm. festgesetzt. Mit den gegenwärtig üblichen Feingehalten verglichen, ist dieser Feingehalt ein sehr geringer. Dessen ungeachtet steht er dem des in ganz Deutschland, England und Holland zur Anfertigung von Goldwaaren üblichen 14karätigen Goldes sehr nahe [2]). Die in diesen Ländern fabricirten Goldwaaren weichen in ihrem äussern Ansehen und in ihrer Haltbarkeit von den französischen Bijouterien wenig ab und sind allem Anscheine nach nicht weniger gesucht als die letzteren. Nimmt man an, dass ein solches Metall die zum Zwecke des Vermünzens wünschenswerthen Eigenschaften besitzt, so wird man auch durch die Verhältnisse bestochen, in welchen sein Gewicht und sein Werth zum Gewichte und zum Werthe des Silbers stehen — Verhältnisse, welche so einfach und dem Decimalsysteme so entsprechend sind, als sich dies nur wünschen lässt, denn man hat es hier in der That mit dem Verhältnisse 10 : 1 zu thun; nämlich:

	Gold	Silber ($^{900}/_{1000}$)
1000 Grm. haben in ausgemünzten Stücken den Werth von	2000 Frcs.	200 Frcs.
10 „ „ „ „ „ „ „ „	20 „	2 „
5 „ „ „ „ „ „ „ „	10 „	1 „
2,5 „ „ „ „ „ „ „ „	5 „	0,50 „

Dass aber die in Rede stehende Legirung jene wünschenswerthen Eigenschaften in der That besitzt, geht aus folgenden Versuchen hervor. Nach den anfänglich gemachten, jedoch erfolglos gebliebenen Versuchen, aus Gold und Kupfer allein eine geschmeidige und dehnbare *binäre* Legirung von schöner Farbe und wünschenswerther Dauer herzustellen, stellte Verf. eine

1) Das Gold der englischen Sovereigns hat 916, das der österreichischen Dukaten 986, das der holländischen Dukaten 982, das der preussischen Friedrichsd'or und der sächsischen Augustd'or 902, das der Goldkronen des deutsch-österreichischen Münzvereins und der nordamerikanischen Goldstücke 900 Tausendtheile Feingehalt. Der Feingehalt der neuen deutschen Gold- (Zehn- und Zwanzigmark-) Stücke ist bekanntlich ebenfalls 900 Tausendtel.

2) In Deutschland enthalten die Goldwaaren gewöhnlich 583, zuweilen auch 750 Tausendtheile Feingold.

ternäre Legirung auf dem Wege dar, dass er einen Theil des Kupfers durch Zink ersetzte. Schon früher [1]) hatte er die günstigen Resultate nachgewiesen, welche man durch Versetzung verschiedener Silberkupferlegirungen mit Zink zu erzielen vermag, insofern dieses letztere Metall jenen Legirungen eine grössere Geschmeidigkeit und eine grössere Homogenität ertheilt. Indessen lagen keinerlei Beobachtungen vor, welche darauf hindeuteten, dass Goldlegirungen ein ähnliches Verhalten gegen Zink zeigen; es schien im Gegentheil aus den einzigen bekannt gewordenen Versuchen, welche von Hatchett und Cavendish nach dieser Richtung hin im Anfange dieses Jahrhunderts in der Londoner Münze ausgeführt worden waren, hervorzugehen, dass das Zink die Ductilität des Goldes vernichtet. Denn nachdem Hatchett die eben erwähnten Versuche zur Darstellung geschmeidiger Goldzinklegirungen beschrieben, schliesst er seine Mittheilungen mit den nachstehenden Worten: „Es steht demnach fest, dass das Zink die Geschmeidigkeit des Goldes aufhebt; dass man es mit Hülfe von Wärme leicht vom letzteren Metalle abscheiden kann, dass beim Legiren grösserer Goldmengen mit angemessenen Quantitäten von Zink sich nur ein Theil des letztern rasch verflüchtigt, während sich dasselbe beim Operiren mit kleinen Mengen gänzlich abscheidet und das Gold in reinem Zustande zurücklässt. Wendet man das Zink mit Kupfer verbunden — im Zustande von Messing — an, so wird es durch die Wärme nicht so leicht verflüchtigt, als wenn es mit dem Golde durch directe Schmelzung zugesetzt wird, weil das in Fluss befindliche Gold einen Theil des Zinks absorbirt und zurückhält, sobald es den Dämpfen dieses letztern Metalles ausgesetzt ist, selbst in offenen Gefässen.“ Den Ergebnissen der Versuche des Verf.'s zufolge können diese Bemerkungen nur für die viel Gold enthaltenden Legirungen Giltigkeit haben. Denn nach des Verf.'s Beobachtungen erhält man durch Versetzung eines Goldes selbst noch von 725 Tausendtheilen Feingehalt mit 50 Theilen Zink ein spröderes Metall, als durch Zusatz von Kupfer allein; anders aber verhält sich ein Gold von 580 bis 600 Tausendtheilen. Eine derartige Legirung, welche bei blossem Kupfergehalte sich hart und spröde erweist, wird durch den Zusatz von 50 bis 70 Tausendtheilen Zink hämmerbar und zeigt zugleich die Farbe des Goldes von hohem Feingehalte. Bezüglich der Haltbarkeit dieser Legirung und ihrer Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung der Luft, des Wassers, der schwachen Säuren etc. hat Verf. Grund zu der Annahme, dass das in Rede stehende Metall diese Eigenschaften in demselben Grade besitzen würde wie dasjenige der jetzigen französischen Goldmünzen, namentlich nach dem Färben derselben, durch welchen Process die Bildung eines Häutchens von reinem Edelmetall an der Oberfläche der Legirung vermittelt wird. Uebrigens kann diese Frage nur durch Versuche gelöst werden; vorläufig kann man annehmen, dass eine etwa 60 Proc. nicht oxydirbares Metall enthaltende Legirung nicht leicht unansehnlich und unbrauchbar werden kann, wenn sie in Form von Münzen dem täglichen Verkehre übergeben wird. Diese Annahme erhält nun andererseits dadurch

1) Jahresbericht 1864 p. 102.

eine Stütze, dass wir in Uebereinstimmung mit den Ansichten von Deville das mehr oder minder rasche Verderben der Metalle hauptsächlich den Einwirkungen des Schwefels und seiner Verbindungen zuschreiben müssen, das Zink aber bekanntlich eine nur geringe Affinität zum Schwefel besitzt, so dass ein Zinkgehalt die Legirungen gegen die zerstörenden Wirkungen des Schwefels sogar schützt. Verf. bemerkte bereits, dass durch die in Rede stehende Herabsetzung des Feingehaltes der Goldmünzen durch Zusatz von Kupferzinklegirung der innere Werth der Münzen in nichts vermindert wird. Um in Bezug auf diesen Punkt jeden Zweifel zu beseitigen, geht der Verf. auf einige Einzelnheiten betreffs der zur Herstellung der Proben angewendeten Verfahrungsweisen näher ein. Diese sämmtlichen Proben rühren von Zwanzigfrankenstücken her, welche Verf. mit solchen Quantitäten von Kupfer und Zink umschmolz, dass die erhaltene Metallmasse einem Gewichte von 10 Grm. per Stück entspricht. Das Zink wird in Form von Messing oder aber einer vorher genau analysirten Kupferzinklegirung dem Golde zugesetzt; dieses letztere Verfahren ist vorzuziehen, da das im Handel vorkommende Messing meistentheils einen geringen Bleigehalt hat, welcher die Qualität der erhaltenen Legirung leicht beeinträchtigen könnte. Unter diesen Bedingungen und immer nur in sehr geringen Mengen angewendet, verflüchtigt sich das Zink nicht merklich; denn in dem erhaltenen Regulus oder Zain findet man die Gewichtsmenge der angewendeten Materialien beinahe vollständig wieder. Verf. stellt jedoch keineswegs in Abrede, dass die Anwendung eines flüchtigen Metalles zu einem ziemlich ernstlichen Hindernisse für die Herstellung einer Legirung von ganz genau bestimmter Zusammensetzung werden kann; er ist aber ebenso fest überzeugt davon, dass eine längere Praxis dieser Schwierigkeit gerecht zu werden im Stande sein wird [1]).

Zum Einschmelzen bedeckt man die im Tiegel befindlichen Metalle zur Verhütung einer theilweisen Oxydation derselben mit einigen Holzkohlenstückchen, oder man verschliesst, was noch besser ist, den Schmelztiegel mit einem aus Gasretortengraphit angefertigten Deckel.

Nachstehend giebt Verf. die Einzelnheiten mehrerer von diesen Versuchen.

a.

Zwanzigfrankenstück	6,450 Grm.
Messing (mit 33 Proc. Zink)	2,000 „
Kupfer	1,550 „
	10,000 Grm.

Der erhaltene Regulus war geschmeidig und zeigte eine hübsche Goldfarbe.

---

1) Um dem Einwurfe bezüglich der Anwendung eines flüchtigen Metalles zur Produktion einer Legirung, welche einen genau bestimmten Feingehalt haben muss, begegnen zu können, stellt Péligot verschiedene Legirungen aus Gold, Kupfer und Nickel dar. Dieses letztere Metall muss man aber in geringeren Quantitäten verwenden wie das Zink, da es die Eigenschaft besitzt, Legirungen von blasserer Färbung zu geben. Nimmt man nur 10 Tausendtheile Nickel, so erhält man ein gut gefärbtes Metall von geeigneter Geschmeidigkeit.

b.

Zwanzigfrankenstück	6,456 Grm.
Kupferzinklegirung mit 65 Proc. Zink .	0,894 „
Kupfer	2,650 „
	10,000 Grm.

Der erhaltene geschmeidige Metallkönig liess sich, ohne nachgelassen werden zu müssen, zu dünnem Blech auswalzen.

c.

Goldstücke von 20 Franken	6,450 Grm.
Legirung vom Versuche b.	0,746 „
Kupfer	2,804 „
	10,000 Grm.

Der Abbrand betrug 0,015 Grm.; der Regulus wurde ausgewalzt; ein nochmaliges Einschmelzen verursachte einen Gesammtverlust von 0,020 Grm.

d.

Zehn Goldstücke	64,515 Grm.
Legirung vom Versuche b.	9,230 „
Kupfer	26,255 „
	100,000 Grm.

Das Metall wurde in eine gusseiserne Zainform gegossen; der kleine 8 Millim. starke Zain gab nach dem Anwärmen oder Anlassen eine 3 Millim. starke Platte.

Die Zusammensetzung dieser ternären Legirungen ist demnach die folgende:

	a.	b.	c.	d.
Gold . . .	580	581	580	580
Kupfer . . .	354	361	372	360
Zink . . .	66	58	48	60
	1000	1000	1000	1000

Das spec. Gewicht dieser Legirungen ist = 12,8, die des Goldes von 900 Tausendtheilen Feingehalt = 17,1.

Durch 1 bis 2 Proc. Zink mehr oder weniger wird die Farbe dieser Produkte in bemerkenswerther Weise abgeändert. So ist der procentale Unterschied zwischen dem Zinkgehalte der Legirungen a. und c. geringer als 2 Proc.; die erstere zeigt eine weit gelbere Färbung als die letztere, wie man bei näherer Betrachtung der beiden Münzen deutlich wahrnehmen kann. Das die entschiedenste Gelbfärbung zeigende Stück, dessen Farbe in der Praxis nicht zulässig ist, hat Verf. nur in der Absicht, die Differenz nachzuweisen, prägen lassen [1]).

Bei einem Gehalte von 10—12 Proc. Zink wird das Metall spröde und brüchig und nimmt die Farbe des sogenannten grünen Goldes der Goldarbeiter an. Ersetzt man das Gold durch gleiche Mengen Silber, so fällt

1) Bei verschiedenen später abgeführten Versuchen wurden Münzen geprägt aus Abfällen (Schnittlingen) von Schrötlingen oder Münzplatten, welche zur Herstellung von 10 Grm. schweren Goldstücken gedient hatten. Der Guss gelang gut; das Auswalzen der Zaine bot keine Schwierigkeit dar und erfordert kein Anlassen oder Anwärmen. Das Ausschlagen der Schrötlinge erfolgte glatt und bei der Prägung zeigten sie sich sehr weich.

die Legirung hellgelb aus und gleicht in ihrer Farbe dem um das Jahr 1815 zum Prägen der Goldmünzen verwendeten Metalle. Bei einem Silbergehalte von 60 Tausendtheilen ist sie ductil; bei nur 30 Tausendtheilen Silber ist ihre Geschmeidigkeit weit geringer. Das Zinn vermag ungeachtet seiner weit grösseren Ductilität das Zink nicht zu ersetzen. Ein mit Zusatz von 0,600 Grm. Zinn und 2,960 Grm. Kupfer eingeschmolzenes Zwanzigfrankenstück gab einen sehr spröden Regulus von gelblichgrauer Farbe.

Zum Schlusse stellt der Verf. die im Vorstehenden mitgetheilten Ergebnisse seiner Versuche und die aus denselben sich ergebenden Schlussfolgerungen kurz zusammen. Bei Verwendung ternärer Legirungen von 725 bis ungefähr 580 Tausendteln Feingehalt ist es möglich, eine dem Gewichte nach decimale Münze herzustellen, welche die bei den jetzt circulirenden Goldstücken gesuchten Eigenschaften aller Wahrscheinlichkeit nach besitzt und den vollen Werth derselben hat. Wenn auch Niemand daran denken kann, eine so radicale Veränderung in unseren Münzgewohnheiten ohne Weiteres einführen zu wollen, so dürfte es dennoch wohl gestattet sein, von einem rein objectiven Standpunkte aus zu untersuchen, welche Vortheile eine Münze von der vorstehend besprochenen Art, z. B. eine solche von 580 Tausendteln Feingehalt darbieten könnte. Zu diesem Behufe wird es angemessen sein, an die Anforderungen zu erinnern, denen eine gute Münze genügen muss. Nach Mongez müssen die zu dem fraglichen Zweck zu verwendenden Materialien folgende Eigenschaften besitzen: Dieselben müssen 1) bei dem möglichst kleinen Volum das grösstmögliche Gewicht haben; 2) eine leichte Theilung zulassen; 3) eine möglichst lange Haltbarkeit und Dauer besitzen; 4) eine möglichst oft wiederholte Veränderung ihrer Form mit dem möglichst geringen Verluste gestatten; 5) in den Ländern, wohin sie durch den Handel gelangen, die am wenigsten häufig vorkommenden sein. Zu diesen Eigenschaften ist nach der Meinung des Verf.'s die folgende hinzuzufügen. Das Gold, das Silber und das Kupfer müssen in ihren zum Vermünzen bestimmten Legirungen die wesentlichen Eigenschaften des vorwaltenden, der Münze die allgemeine Bezeichnung (Goldmünze, Kupfermünze etc.) und ihren Werth verleihenden Metalles beibehalten. Man muss es sonach vermeiden, aus Gold Geldstücke herzustellen, welche nicht die Farbe dieses Metalles zeigen, aus Silber Stücke zu prägen, welche das Ansehen des Kupfers besitzen (wie dies öfters bei gewissen Sorten von Silberscheidemünzen vorgekommen ist), und man darf selbst mit Kupfer zusammengesetzte weisse Legirungen nicht zum Schlagen von Geldstücken benutzen, welche der eigenthümlichen Charaktere von Verderben und Abnützung entbehren, welche diesem Metalle seine untergeordnete Stellung in der Münzscala anweisen. Giebt man zu, dass die Goldlegirung von dem oben angegebenen Feingehalte diese verschiedenen Bedingungen erfüllt, so ist man berechtigt, nachzuforschen, welche Beweggründe zur Zurückweisung einer aus jener Legirung geprägten Münze geltend gemacht werden können, abgesehen von den moralischen Betrachtungen und den Gewohnheiten, welche hinreichend sind, für jetzt eine so beträchtliche Abänderung des Feingehaltes abzulehnen.

Von den Vortheilen, welche aus der Einführung der gedachten Goldlegirung resultiren würden, führt der Verf. die folgenden als die hauptsächlichsten an:

1) Das decimal gewordene Gewicht würde die in Rede stehende Münze mit dem metrischen System verknüpfen;

2) Da das Volum dieser Goldstücke beträchtlich grösser ausfallen müsste, so würden sie im Gebrauche bequemer sein. Als die Metallcirculation (in Frankreich) lebhafter war, hörte man allgemeine Klage über die Dimensionen des Fünffrankenstückes, welches als Silbermünze zu gross, als Goldmünze zu klein gefunden wurde;

3) Die Einführung dieser einen Werth von 20 Frcs. besitzenden 10 Grm. Gold würde, wenn sich ihre Rolle auf die einer internationalen Münze beschränkte, das Einschmelzen der existirenden Goldstücke keineswegs nach sich ziehen; sie könnten, ohne dass dadurch Verwirrung entstehen würde, neben diesen letzteren circuliren, indem es dazu hinreichend sein würde, wenn die neuen Goldstücke eine etwas grössere Dicke (Metallstärke) erhielten;

4) Bei gleicher Oberfläche und gleicher Härte würde diese Münze weniger durch Abnützung verlieren;

5) Endlich würde die neue Münze, da sie keiner der jetzt circulirenden Goldmünzen gleicht, alle nationalen Empfindlichkeiten, welche einer Münzeinigung Schwierigkeiten bereiten würden, nicht berühren.

Ueber die Normal-Münzplatten der englischen Münze theilte W. C. Roberts[1]) (in London) Folgendes mit. Diese Platten dienen als Vergleichsmaass für die Feinheit der aus der Präge kommenden Gold- und Silberstücke, und ihr Feingehalt war bisher in 1000 Theilen der entsprechenden Legirung 916,66 Gold und 925 Silber. Die Goldnormale wurde im Anfange des 16. Jahrhunderts unter Heinrich VIII. eingeführt; die Silbernormale stammt aus der Zeit Eduard I. (zweite Hälfte des 13. Jahrhunderts). Da diese Platten sich abnutzten, so mussten sie von Zeit zu Zeit durch neue ersetzt werden, und es gelang nicht immer, dieselben Mengenverhältnisse zu Stande zu bringen, wie aus folgenden Zahlen ersichtlich ist:

Zeit	Gold in 1000	Silber in 1000.
1660	913,1	925,0
1688	914,6	924,0
1707	917,0	926,1
1728	916,5	931,3
1729	915,5	925,0

Da die aus dem letzterwähnten Jahre herrührenden Platten nahezu erschöpft sind, so hatte Roberts, welcher das Amt eines Chemikers der englischen Münze bekleidet — die historische Stelle des Münzmeisters ist nach Graham's Tode vom gegenwärtigen Finanzminister abgeschafft worden —, neue Normalplatten herzustellen. Die Anfertigung dieser Platten ist mit grossen Schwierig-

1) W. C. Roberts, Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1873 p. 1548; Dingl. Journ. CCXI p. 468; Polyt. Centralbl. 1874 p. 201.

keiten verbunden, weil die Moleküle der Legirung sich beim Abkühlen ungleichförmig gruppiren, und zwar ist dies bei der Silbermasse in höherem Grade der Fall, als bei der Goldmasse. Die Normalplatte der letzteren war ziemlich homogen durch die ganze Masse, und die mittlere Zusammensetzung verschiedener Theile wich von der Normale (916,66) nur um $^1/_{25000}$ der Masse ab. Die Silberplatte zeigte in einzelnen Theilen viel grössere Abweichungen, und es war nothwendig, um ein der Zusammensetzung der Normale (925,00) nahe kommendes Stück zu erhalten, die mangelhafteren Stellen aus der gewalzten Platte auszuscheiden. Das so gewonnene Blechstück (3400 Grm. Gewicht) differirte in der Zusammensetzung von der Normale nur um $^1/_{27000}$ Theil der Masse. Die ungleichförmige Lagerung in der Silberlegirung äussert sich darin, dass in der Regel die Mitte eines Metallstreifens mehr Silber enthält, als die beiden Ränder.

Obgleich die Gold- und Silberlegirungen von der Normale nur um einen geringen Bruchtheil abweichen, beläuft sich dieser Unterschied bei den grossen Massen edlen Metalles, welches in einem Jahre durch die Münze passirt — im vergangenen Jahre gingen von Gold allein 240,000 Kilo durch das Laboratorium der Münze —, auf eine ansehnliche Menge. Es wurde daher, wie Field im Laufe der Discussion bemerkte, schon unter Sir John Herschel im Jahre 1852 reines Gold als Vergleichungsstufe eingeführt, und gegenwärtig sind Platten aus reinem Gold und bezüglich Silber für die so schwer homogen darzustellenden Legirungen substituirt. Die Goldplatte wiegt 2370 Grm., und es wurde das Metall dazu aus 500 Liter Goldchloridlösung mittelst Oxalsäure niedergeschlagen; das Silber stellte Roberts nach der Methode von Stas — Einwirkung von Kupfer-Ammon-Sulfit auf ammoniakalische Silbernitratlösung — dar. Ridsdale bemerkte, dass die gegenwärtige Goldlegirung (916,66) am 16. October 1660 eingeführt worden ist; bis zu dieser Zeit galt die unter Eduard IV. im Jahre 1447 festgesetzte Proportion von 994,8. Makins erwähnte, dass die mexicanischen Dollarstücke, welche aus Metallstreifen von der Breite der Münzen geprägt werden, in der Mitte silberreicher sind, als an denjenigen Stellen, die von den Rändern des Streifens kommen. Auch giebt Makins an, dass eine Silber und Kupfer enthaltende Goldlegirung härter und minder abnutzbar sei, als eine silberfreie. (Die Legirung der im Jahre 1829 angefertigten Gold-Normalplatte hatte als Zusatz zu den 916,66 Theilen Gold 41,62 Silber und eben so viel Kupfer; seit 1837 wurde in den Münzen das Silber durch Kupfer ersetzt.)

Ein Correspondent der Deutschen Industriezeitung [1]) bringt über die deutschen Reichsmünzen folgende Notizen: Der für den Uebergang zur Goldwährung erforderliche Bedarf an Reichsgoldmünzen wird auf mindestens 1200 Mill. Mark veranschlagt. Bei Beginn der Ausprägung war das Verhältniss der 20Markstücke zu 10Markstücke gleich 9 : 1 gesetzt worden, im vorigen Jahr wurde es auf 8 : 2 herabgesetzt; bezüglich des goldenen 5Markstückes ist keine Bestimmung getroffen. Geprägt sind bis 17. Jan. 1874

1) Deutsche Industriezeit. 1874 p. 73—75.

818,931,260 Mark in 20 Markstücken
199,004,850 „ „ 10 „

Die Silbermünzen sind, da sie nur als Scheidemünzen zu dienen haben, etwas geringer ausgeprägt, als dem Werthverhältniss zwischen Gold und Silber entspricht. Während früher aus 1 Pfd. Silber 30 Thlr. = 90 Mark geprägt wurden, werden jetzt aus 1 Pfd. Feinsilber 100 Mark ausgebracht. Dies ist also ein Aufschlag von $^1/_9$ oder $11^1/_9$ Proc.; bei den als Scheidemünzen geprägten französischen 2 Franksstücken etc. beträgt derselbe 7,78 Proc., bei den englischen Scheidemünzen 8,48 Proc. Die gewählte Legirung von 90 Proc. Silber und 10 Proc. Kupfer ist dieselbe wie die der Vereinsthaler und der Silbermünzen der lateinischen Convention, sie bietet den Vortheil, dass die Thaler etc. unmittelbar als Prägemetall verwendet werden können. Die 20 Pfennigstücke sind von der Adjustirung ausgenommen; es genügt, wenn sie im Durchschnitt das Normalgewicht besitzen.

Die Nickelmünzen haben für sich den Vortheil einer grossen Widerstandsfähigkeit gegen Abnutzung und eines entsprechenden innern Werthes. Bei der beschränkten Nickelproduktion musste allerdings der ansehnliche Bedarf der deutschen Münzstätten, welcher etwa 70,000 Ctr. Legirung mit einem Gehalt von 17,500 Ctr. Nickel beträgt, eine Preissteigerung hervorrufen, welche bereits vielfache Klagen der Neusilberfabrikanten veranlasst hat. Nickelmünzen — die, nebenbei bemerkt, wohl in Folge eines Zufalls schon vor 2000 Jahren [1]) in fast gleicher Zusammensetzung wie jetzt in Deutschland in Bactrien unter Euthydemos geprägt worden sind — besitzen bereits Belgien, die Schweiz, die Verein. Staaten, Brasilien, Chile, Honduras etc. Belgien hat dieselbe Legirung wie Deutschland, dagegen enthalten die Nickelmünzen

	Kupfer	Nickel	Zink	Silber
der Verein. Staaten	88 Proc.	12 Proc.		
der Schweiz	50—60 „	10 „	25 Proc.	5—15 Proc.
von Chile	70 „	20 „	10 „	

Der belgische Finanzminister hat übrigens kürzlich erklärt, dass die Prägung von Nickelmünzen in Deutschland für Belgien einen passenden Anlass bieten würde, um sich seiner Nickelmünzen wenigstens ohne Verlust zu entledigen und nur Bronzescheidemünzen zu prägen, da es nicht gelungen sei, durch die Nickelmünzen die französischen Bronzemünzen aus dem Lande zu verdrängen.

Kupfer.

Ueber den Kupferprocess von Hunt und Douglas [2]) äussert sich R. Siemens [3]) in folgender Weise. Das von Hunt und Douglas

1) Jahresbericht 1869 p. 145.
2) Jahresbericht 1870 p. 112; 1873 p. 175.
3) R. Siemens, Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 p. 119; Dingl. Journ. CCXI p. 184; Polyt. Centralbl. 1874 p. 393; Chem. Centralbl. 1874 p. 170.

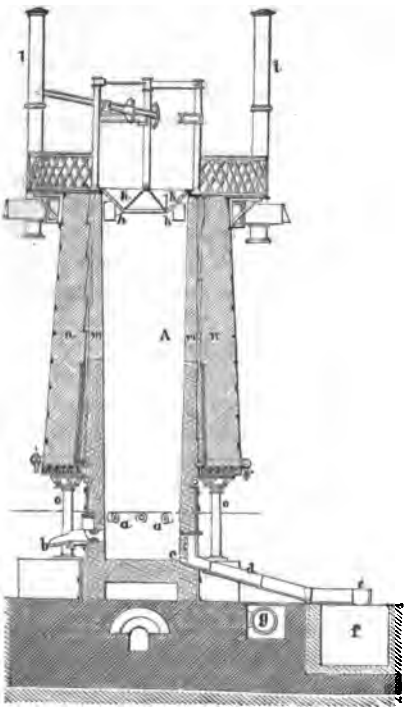
angegebene Verfahren [1]) zur Gewinnung des Kupfers aus seinen Erzen auf nassem Wege gründet sich bekanntlich auf die Wechselwirkung zwischen Eisenchlorür und Kupferoxyd. Es bildet sich Eisenoxyd, welches sich aus der Flüssigkeit abscheidet, und Kupferchlorür und Kupferchlorid gehen in Lösung; $2FeCl_2$ und $3CuO$ geben nämlich Fe_2O_3, $CuCl_2$ und Cu_2Cl_2. Das Kupferchlorür soll durch gewisse Haloïdsalze ($CaCl_2$ oder $NaCl$) in Lösung gebracht werden. So interessant die erwähnte Reaktion, — auf welche übrigens schon H. Meyer [2]) aufmerksam gemacht hat —, auch ist, so glaube ich doch nicht, dass sie für die Praxis einer solchen Zukunft entgegen sieht, als man auf den ersten Blick anzunehmen sich berechtigt glauben sollte. Es stellen sich dem Verfahren verschiedene Schwierigkeiten entgegen, welche in der Praxis in gewissen, hier näher zu beleuchtenden Fällen nicht überwunden werden können. Die Erze, welche Malachit und Lasur enthalten, werden in den meisten Fällen behufs des Auslaugens wohl nicht zu Pulver gemahlen, sondern, wie auch auf den hiesigen Hütten, in 9 bis 12 Kubikcentim. grosse Graupen zerkleinert, welche das Auslaugen bedeutend erleichtern, und da die beiden genannten Kupferverbindungen in den meisten Fällen (besonders beim Kieselschiefer) als dünner Ueberzug auftreten, so ist nicht zu befürchten, dass sie sich bei einer solchen gröberen Aufbereitung der Erze der Einwirkung der Lauge entziehen. Tritt jedoch die Eisenchlorürlauge von Hunt und Douglas an diese Verbindungen heran, so lagert sich an derselben Stelle, wo sich ein Molekül des Kupfercarbonates zersetzt und in Lösung übergeführt wird, ein Molekül Eisenhydroxyd ab, und diese dort abgelagerten Eisenhydroxyd-Moleküle bilden im Verein mit der aus dem Kupfercarbonat austretenden Kohlensäure, die sich als feine Bläschen zu ihnen hält, eine undurchdringliche Wand, welche die Kupferverbindungen vor dem weiteren Eingreifen der Lauge völlig schützt. Um diese Uebelstände zu vermeiden, müsste man zunächst den Zusammenhang der Schicht der Kupferverbindungen lösen, was durch Mahlen des Erzes zu Pulver geschehen könnte. Sodann müsste die Kohlensäure durch gelindes Zubrennen ausgetrieben werden, etwa indem man das Erz eine Stunde lang einer dunklen Rothgluth aussetzte, bei welcher Temperatur das Kupfercarbonat zersetzt wird, das Calciumcarbonat aber seine Kohlensäure noch nicht verliert. Diese beiden Operationen würden jedoch noch nicht hinreichen, sondern ein Umrühren des Erzes beim Auslaugen würde nöthig sein, um der Lauge immer neue Angriffspunkte darzubieten, und das Eisenoxyd zu verhindern, vor den Kupferverbindungen liegen zu bleiben. Dazu kommt endlich noch, dass das entstehende Kupferchlorür in der Kälte durchaus keine grosse Neigung zeigt, in Lösung zu gehen, und die Reaktion dadurch sehr verlangsamt wird. Es wäre demnach ein heisses Auslaugen bei weitem vorzuziehen, wie es denn auch die Erfinder vorzugsweise anzuwenden scheinen. Ein Nachwaschen des Erzes mit heisser Lauge scheint

---

1) Ueber den Hunt- und Douglasprocess sind ferner Mittheilungen gemacht worden von Leithner, Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 Nr. 2 p. 20; Polyt. Centralbl. 1074 p. 394 und Clayton, Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 Nr. 3 p. 30.
2) Jahresbericht 1862 p. 111.

mir jedenfalls ganz unumgänglich. Feines Aufbereiten der Erze, Zubrennen, heisses Auslaugen, verbunden mit Umrühren des Inhaltes der Laugekästen, — das sind nun aber Factoren, mit welchen man bei armen Erzen (und für solche sollen ja gerade die verschiedenen Methoden des Ausbringens des Kupfers auf nassem Wege vorzugsweise dienen) wohl schwerlich wird rechnen dürfen, wenn nicht die Kosten des Verfahrens den Werth des ausgebrachten Kupfers übersteigen sollen. Es werde auch schwer halten, den Kupfergehalt des Erzes mittelst dieser Eisenchlorürlaugen so weit herab zu bringen, wie wir es bei dem Auslaugen mit Säuren gewohnt sind. Auf den hiesigen Hütten, wo Malachit und Lasur enthaltender Kieselschiefer im Gehalte von 1 bis 2 Proc. Kupfer mit Salzsäure verlaugt wird, pflegen wir die Erze mit nur $^1/_4$ Proc. Kupfer über die Halde zu stürzen. Mit den Hunt- und Douglas'schen Eisenchlorürlaugen den Gehalt so weit herab zu bringen, ist jedenfalls (wenn überhaupt) nur unter den oben angeführten kostspieligen Bedingungen zu bewerkstelligen. Das Verfahren in seiner jetzigen Gestalt ist demnach nur für reichere Erze anwendbar und mag besonders für solche, die silber- und goldhaltig sind, eine bessere Zukunft haben.

Fig. 15.

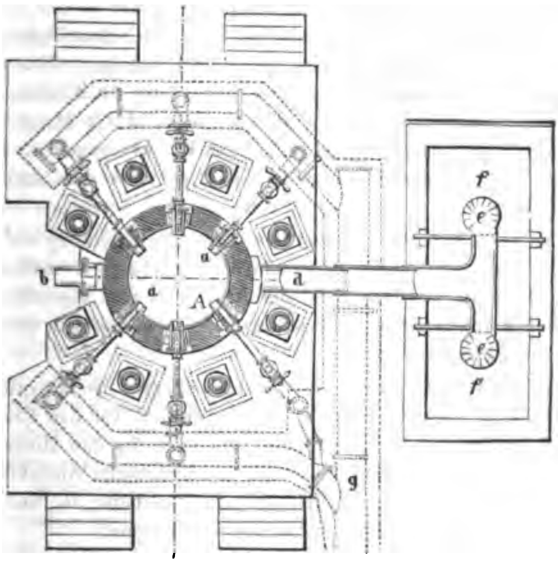


Mansfelder Kupferschiefer-Schmelzofen.[1] Im Mansfeld'schen hat man seit dem Jahre 1867 zur Erhöhung der Produktion beim Kupferschieferschmelzen statt der 4,39 bis 5,02 Meter hohen 3 formigen Grossöfen (Brillenöfen von der Gestalt der Eisenhohöfen) 6formige Tiegelöfen nach Art der Pilz'schen Bleiöfen construirt. Ein solcher Ofen ist durch Fig. 15 und 16 abgebildet. *A* Ofenschacht, unten 1,88 Met., oben 2,2 Met. weit und 9,414 Met. hoch. *a* Formen, 52,3 Millim. weit, 1,1 Met. über dem Sohlstein. *b* Schlackenabfluss. *c* Stichöffnung für den Stein, welcher durch die Rinne *d* und die Vertheilungsnäpfe *e* behufs des Granulirens in ein Wasserbassin *f* fliesst. *g* Windleitungsröhre. *h* Gaskanäle, in die Abzugsröhren *l* mündend. *k* Parry'scher Trichter mit Eisenkegel von 0,94 Met. Durchmesser und 0,78 Met. Höhe, durch dessen Heben oder Senken resp. über oder unter die Verschlussmündung die Schmelzmassen nach der Mitte

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 Nr. 13; Polyt. Centralbl. 1874 p. 579.

oder nach der Peripherie des Ofens dirigirt werden können. *m* Kernschacht, unten 0,47 Met., über der Mitte 0,81 Met., oben 0,26 Met. dick. *n* Rauhgemäuer, unten 1,02 Met., oben 0,68 Met. dick, bei 6,48 Met. Höhe, auf Eisensäulen *o* ruhend. Kühlapparate (eiserne Kästen mit spiralförmigen Schmiedeeisenröhren), in denen Wasser circulirt, sind um Formen und Steinabstich angebracht. Ein niedrigerer Ofen dieser Art von 7,22 Met. Höhe mit Langen'schem Chargirapparat ist neuerdings zur Krughütte im Mansfeld'schen eingebaut, welcher bei schwächer gepresstem Winde die Eisenreduktion vermindert.

Fig. 16.



Von Küstel's verbessertem Röstofen für Kupfer-, Silber- und Golderze ist folgende Schilderung[1]) publicirt worden. Dieser Ofen hat einen geneigten Herd, welcher zwei Mal unter rechtem Winkel gebrochen ist, so dass der höchste und der tiefste Punkt an einer und derselben Seite liegen. Die Arbeitsöffnungen befinden sich an den gebrochenen Stellen, und es können die Massen durch dieselben leicht hin und her gezogen werden. Das Erz wird durch einen Trichter aufgegeben, am oberen Ende des Herdes gleichmässig ausgebreitet und in Zeit von einer Stunde nach der ersten Unterbrechung gezogen, dann auf den zweiten geneigten Herd gestossen, und von da in derselben Weise auf den dritten Herd. Kein Rühren ist erforderlich, wenn nicht sehr schwere Erze in Behandlung sind. Das Bewegen

1) The Engineering and Mining Journal 1874 Vol. XVI Nr. 22; Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 Nr. 15 p. 136; Polyt. Centralbl. 1874 p. 538.

der Erze von einem Ende des Ofens zum anderen ist in der Regel hinreichend. Die erforderliche Hitze wird erzielt durch zwei oder drei Feuerungen an den unteren beiden Herden. Die Gase passiren durch einen Zug über dem Gewölbe in eine Staubkammer und entweichen durch den Schornstein. Die Einrichtung, dass die Arbeitsthüren am Ende der langen Seiten sind, ermöglicht dem Röster, viel mehr Arbeit zu verrichten, als es bei der früheren Einrichtung, wo das Erz durch seitliche Arbeitsöffnungen nach der Feuerbrücke hin bewegt werden musste, möglich war. Das Erz fällt am Ende des unteren Herdes durch einen Schlitz in eine Kammer und bleibt da im rothwarmen Zustande 2 bis 4 Stunden liegen. Hierbei tritt eine weitere Chlorirung ein, da das Erz eine hierzu noch hinreichende Hitze besitzt. Chlor und flüchtige Metalle, die hier entwickelt werden, gehen in den Ofen zurück. Ist kein Schwefel in dem Erze vorhanden, so kann schweflige Säure durch eine Röhre in die Chlorirungskammer eingeführt werden. Ein Ofen dieser Art kann mit Hilfe der Kammer in 24 Stunden 15 bis 20 Tonnen Erz durchsetzen, wobei in zwei Schichten à 12 Stunden jedes Mal 3 Mann thätig sind, die weniger als $^1/_5$ Klafter Holz auf die Tonne Erz verbrauchen. Das Rösten steht dabei vollkommen unter Controle, und es wird das höchste Silberausbringen erlangt.

J. H. Dennis[1]) (in Liverpool) liess sich (für England) ein Patent auf die Behandlung von Kupferniederschlägen ertheilen. Der Wortlaut der Patentbeschreibung ist der Art, dass man eigentlich nicht erfährt, was der Patentinhaber beabsichtigt. Wir verzichten daher auf die Mittheilung des Patentes.

W. Hampe[2]) (in Clausthal) lieferte überaus werthvolle Beiträge zur Metallurgie des Kupfers, welche sowohl für den Chemiker hinsichtlich der gewählten Analysirmethoden, als auch für den Hüttenmann von höchstem Interesse sind, indem dieselben die bisherigen Ansichten über die Eigenschaften etc. des Kupfers theils bestätigen, theils als unhaltbar verwerfen. Der Inhalt der Abhandlung ist kurz folgender:

1) Einleitung. Auf wissenschaftlicher Grundlage basirt sollen der Einfluss fremder Beimengungen auf die Eigenschaften des Kupfers sowie die Vorgänge beim Raffiniren desselben erörtert werden.

2) *Methode der Analyse des Werkkupfers.* Die äusserst geringen Mengen der zu bestimmenden Stoffe, selten mehr als 0,4 — 0,7 Proc., machen besondere analytische Methoden erforderlich.

a) Bestimmung der metallischen Beimengungen ohne Rücksicht auf ihre Verbindungsform. Das electrolytische Verfahren gewährt bei Bestimmung des Kupfers, Nickels und Kobalts den grössten Nutzen; die Fällung des Wismuthes durch den galvanischen Strom macht eine besondere Prüfung des electrolytisch ausgeschiedenen Kupfers erforderlich.

---

1) J. H. Dennis, Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1873 p. 1427.
2) W. Hampe, Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1873 p. 218—283; 1874 p. 93—138 (im Auszuge Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 p. 192).

b) **Bestimmung der Verbindungsformen der metallischen Beimengungen, ob dieselben regulinisch, als Oxyde oder Salze vorhanden sind.** Die Untersuchung der Rückstände, welche beim Behandeln von Okerschem Kupfer mit Salpetersäure und neutralem salpetersaurem Silberoxyd bleiben, hat ergeben, dass die fremden Metalle mit Ausnahme des Silbers, Kobalts und Nickels nicht oder nur zum kleinsten Theile in regulinischer Form vorhanden sind, sondern als saure und basische Oxyde, welche sich wiederum zu Salzen vereinigt haben. Antimonsaures und arsensaures Wismuthoxyd, Bleioxyd etc. lösen sich im geschmolzenen Kupfer in der nämlichen Weise auf, wie Kupferoxydul und bilden nach dem Erkalten eine homogene Legirung. Kupfer, welche jene Metalle überhaupt enthalten, können sogar nur so lange im Zustande der Hammergare beharren, als jene Verbindungsform erhalten bleibt. Bei Aenderung derselben entstehen ganz andere Eigenschaften. Ein mehr oder weniger grosser, oft aber beträchtlicher Sauerstoffgehalt ist an die fremden Metalle gebunden und nur der Rest kommt auf Rechnung des Kupferoxyduls. In den hammergaren Kupfern von Oker fand sich nur $^1/_5$ des Sauerstoffs als Oxydul. Aus der Unkenntniss dieser Verhältnisse erklärt sich die frühere Meinung, dass ein Kupfer um so mehr Oxydul enthalten müsse, je unreiner es sei, wenn die schädliche Wirkung der fremden Metalle compensirt werden solle. Nicht ein Mehrgehalt an Oxydul ist erforderlich, sondern ein Mehrgehalt an Sauerstoff, weil ein grösseres Quantum der in Salzform vorhandenen fremden Metalle offenbar mehr Sauerstoff bindet, als ein kleineres Quantum bei reineren Kupfern. Kupferoxydul kommt überhaupt im hammergaren Kupfer in geringeren Mengen vor, als man früher meinte. Die unreinen hammergaren Kupfer von Oker enthielten z. B. 0,16 bis 0,35, das weit reinere Mansfelder Gussraffinad 0,67 Proc. Kupferoxydul. Aeltere Angaben hierüber sind gar nicht zu gebrauchen. Nichtsdestoweniger spielt der geringe Gehalt an Oxydul eine grosse Rolle, wenn auch in ganz anderem Sinne, als man bisher meinte. Dasselbe ist für den hammergaren Zustand im Grossen dargestellten Raffinadkupfers ganz unentbehrlich und steht in einer wichtigen später zu erörternden Beziehung zu der mehr oder weniger dichten Beschaffenheit des Kupfers.

Der in sauerstoffhaltigem Kupfer nachgewiesene Schwefel kommt nicht als Sulfür vor, sondern als schweflige Säure, welche an das Kupfer in derselben Weise gebunden ist, wie Wasserstoff und Kohlenoxyd im Roheisen an dieses. Der Gehalt des hammergaren Kupfers an condensirter schwefliger Säure scheint 0,002—0,004 Proc. nicht zu überschreiten. Durch Glühen im Kohlensäurestrom wird das Gas nur langsam entfernt, mit Wasserstoff entsteht Schwefelwasserstoff. Nickel kommt im dicht- und zähgepolten Kupfer als Metall vor, was die längst bekannte Erfahrung bestätigt, dass dieses Metall sich beim Raffiniren nur schwierig entfernen lässt, indem es sich schwieriger als Kupfer oxydirt und somit der Verschlackung entgeht. Ein Gehalt von 0,28 Proc. Nickel im Schwarzkupfer sank beim Raffiniren nur auf 0,21 Proc. Antimon und Arsen sind als antimon- und arsensaure Salze vorhanden; bei meist verschwindend kleinen Mengen

sind sie in dieser Verbindungsform ohne Einfluss auf die Eigenschaften des Kupfers.

3) Eigenschaften des reinen Kupfers. Für die Praxis ist besonders wichtig die Dehnbarkeit, das Verhalten gegen Kohle, Gase etc.

a) Darstellung des reinen Kupfers. Versetzen des Altenauer Kupfervitriols mit Kalilauge, bis etwas basisches, wismuthhaltiges Salz gefällt war, Aufkochen, Filtriren, Eindampfen des Filtrats, Krystallisirenlassen, Auflösen der Krystalle und electrolytische Fällung des Kupfers.

b) Atomgewicht des Kupfers rund 63,32.

c) Spec. Gewicht des chem. reinen Kupfers. Gewöhnliche Handelskupfer zeigen 8,2—8,5, chemisch reines bei 17° 8,9565 und corrigirt, d. h. reducirt auf 0°, den leeren Raum und Wasser von 4° C = 8,945. Beim Schmelzen des Kupfers im Wasserstoffstrom im Porzellanschiffchen erfolgt sehr blasiges Kupfer; bei Anwendung von Kalkschiffchen fällt das Metall weit dichter aus, schliesst aber immer im Innern noch grössere Blasenräume ein, während dagegen ganz dichtes Metall erfolgt, wenn das Schmelzen im Kohlensäurestrom geschieht.

d) Dehnbarkeit und Zähigkeit des Kupfers. Dieselbe wurde dadurch untersucht, dass man Kupfer und Legirungen desselben nach dem Schmelzen im Porzellanschiffchen als 5 Millim. dicke, glattgefeilte, polirte Stangen erhielt und diese in einem Schraubstock so lange jedesmal um 90° bog, bis Bruch erfolgte. Die Anzahl der Biegungen wurde notirt. Die Versuche wurden sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als in Glühhitze angestellt. Chemisch reines Kupfer erhielt beim Aushämmern bis auf etwa $^1/_{12}$ der ursprünglichen Dicke kleine Kantenrisse, Mansfelder Walzraffinad, Gussraffinad und bestes Okersches Raffinad bei resp. $^1/_5$, $^1/_4$ und $^1/_7$; reines Kupfer brach bei 6 Biegungen, Mansfelder Walzraffinad bei der zweiten; Mansfelder Guss- und okersches hammergares Kupfer schon bei der ersten Biegung. Reines Kupfer liess sich auf 0,0026 Millim. dicke Plättchen ausschlagen.

e) Verhalten gegen Gase. Chemisch reines Kupfer im flüssigen Zustande absorbirt W a s s e r s t o f f in reichlicher Menge, welcher beim Erstarren entweicht unter Sprühen, Aufblähen und Blasigwerden des Metalls; weniger blasenfrei aber nicht vollständig dicht erfolgt das Metall auf einer porösen Unterlage geschmolzen (unglasirtes Porzellan, gebrannter Kalk). Mässige Mengen (bis 1 Proc.) fremder Stoffe (Arsen, Antimon, Wismuth, Blei und Schwefel) beeinträchtigen diese Eigenschaft nicht. — K o h l e n o x y d g a s wird in nicht so grosser Menge, wie Wasserstoff absorbirt oder wenigstens mit nicht so grosser Kraft zurückgehalten, indem sich nur eine äusserst kleinblasige Structur erzeugt. — O e l b i l d e n d e s G a s führt unter Ausscheidung von Kohle dem Kupfer Wasserstoff zu und giebt ein blasiges Produkt. — S c h w e f l i g e S ä u r e wird vom geschmolzenen Kupfer absorbirt und beim Erstarren nicht gänzlich entfernt, sondern zum Theil zurückgehalten, ähnlich wie Wasserstoff von Palladium. Nichts verräth deren Anwesenheit. Die Menge der zurückgehaltenen schwefligen Säure hängt von dem Grade der Sättigung und ihrem Druck im Augenblick des Festwerdens ab. Reines Kupfer enthielt z. B. 0,0537 Proc. schweflige Säure. Solche wird auch

beim Raffiniren des Kupfers, namentlich in der ersten Periode absorbirt. Der Gehalt des Kupfers an Oxydul spielt dabei keine Rolle, namentlich verhindert auch ein beträchtlicher Gehalt an Oxydul die Absorptionsfähigkeit des Kupfers für schweflige Säure nicht. — Kohlensäure wird nicht absorbirt und treibt durch Diffusion z. B. Wasserstoff aus, veranlasst also dichte Güsse.

f) Verhalten gegen Kohle. Kupfer nimmt beim Schmelzen mit Kohle keine Spur Kohlenstoff auf.

Im weiteren Verlauf seiner Arbeit schildert der Verf. das Verfahren zur Herstellung von Kupferlegirungen und die Eigenschaften mehrerer Handelskupfer, verglichen mit ihrer Zusammensetzung und beschliesst seine Abhandlung mit der Theorie des Steigens und Ueberpolens des Kupfers, die wir im Nachstehenden ausführlich mittheilen.

In seiner Arbeit über die „Metallurgie des Kupfers" giebt W. Hampe[1]) folgende Beiträge zur Theorie des Steigens und Ueberpolens des Kupfers. Was zunächst a) die *Theorie des Steigens* betrifft, so ist es eine bekannte Erscheinung, dass in einer bestimmten Periode des Raffinirprocesses, sobald nämlich das Schwarzkupfer eine Zeit lang der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt gewesen ist, eine mehr oder weniger starke Gasentwickelung aus dem flüssigen Kupfer stattfindet, mit der eine brodelnde Bewegung des Metallbades verbunden ist. Es steigen Blasen auf, die an der Oberfläche zerplatzen, Kupfertheilchen werden in die Höhe geschleudert, und diese Erscheinung steigert sich oft gegen Ende der Bratperiode bis zur Bildung eines förmlichen Regens von Metalltröpfchen. Das Kupfer „sprüht". Schöpft man Proben des flüssigen Metalls aus, so blähen sich dieselben beim Erstarren auf, es bilden sich kraterartige Auswüchse, das Kupfer „steigt", und die erkaltete Metallmasse zeigt eine blasige bis schwammförmige Beschaffenheit. Das Steigen dauert in geringerem oder höherem Grade während der ganzen Periode des „Oxydirens" an und vermindert sich erst allmälig während des „Dichtpolens", bis es mit der Beendigung desselben verschwindet. Das Kupfer ist relativ dicht geworden und enthält nur noch etwas mehr Sauerstoff, als seiner höchsten Zähigkeit entspricht. Es durch weitere Reduktion in diesen Zustand zu bringen, ist der Zweck des Zähepolens. Für das Sprühen wie Steigen des Kupfers sind im Laufe der Zeit vielfache Theorien aufgestellt. C. Rammelsberg[2]), Berzelius[3]), Stölzel[4]) und Andere, erklärten das Sprühen des Kupfers in gleicher Weise wie das Spratzen des Silbers durch mechanische Absorption von Sauerstoff aus der Luft durch das flüssige Metall und Abgabe beim Erkalten. Diese Ansicht bedarf ihrer völligen Unhaltbarkeit wegen keiner weiteren Widerlegung, die übrigens bereits durch Chaudet in ausführlicher Weise längst erfolgt. Ebenso trifft Karsten's[5]) Erklärung für das Steigen nicht zu. Nach

---

1) W. Hampe, Zeitschrift für Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1874 p. 132 bis 138.
2) Rammelsberg, Metallurgie p. 202.
3) Berzelius, Chemie II p. 384.
4) Jahresbericht 1859 p. 89.
5) Karsten, Metallurgie V p. 255.

ihm soll die Ausdehnung beim Erstarren Folge einer „eigenthümlichen krystallinischen Gefügebildung“ sein und deshalb die Temperatur beim Ausgiessen wesentlich in Betracht kommen. Hiermit stimmt aber die gleichzeitige Bildung von hohlen Räumen und Auswüchsen nicht überein, denn die Bildung der ersteren ist nur möglich, wenn beim Erstarren eine Ausdehnung statthat, dagegen setzt das Emportreiben von flüssigen Massen, ein Zusammenziehen und damit ein Drücken der erstarrten oberen Schicht auf den noch flüssigen Kern voraus. Zudem ist auch nicht einzusehen, weshalb diese Krystallisationskraft bei chemisch reinem Kupfer niemals ähnliche Erscheinungen hervorbringen sollte. Dass in der That lediglich eine Entwickelung von Gas im Erstarrungs-Augenblicke des Kupfers die Bildung von Auswüchsen und correspondirenden Hohlräumen veranlassen kann, ist nach allen obwaltenden Verhältnissen gar nicht zu bezweifeln. Auch lehren diese, dass die Erscheinungen des Sprühens und Steigens jedenfalls zusammengehörige, nur der Intensität nach verschiedene Wirkungen einer und derselben Kraft sein müssen. In diesem Sinne sprach sich denn auch Boettger[1]) in Eisleben aus, dem wir die erste richtige und ausführliche Erklärung jener Erscheinungen verdanken. Er fand dieselbe in der Entwickelung von schwefligsaurem Gas. Während der Bratperiode nämlich bildet sich durch Einwirkung des aufgenommenen Sauerstoffs auf das Kupfersulfuret schweflige Säure, die Anfangs vom Kupfer absorbirt wird, ebenso wie Silber Sauerstoff absorbirt. Sobald aber der Sättigungspunkt eingetreten ist, entweicht die ferner erzeugte schweflige Säure, wenn sie rasch und in Menge entsteht, unter Kochen und Spritzen des Metallbades, wenn sie nur in geringer Menge sich bildet, unter weniger hervortretenden Symptomen. Diese Erscheinungen hören auf, sobald keine weitere Neubildung von schwefliger Säure stattfindet, aber das rückständige Kupfer hält so viel von dem Gase absorbirt, als es der herrschenden Temperatur und dem Drucke nach möglich ist. Beim Sinken dieser oder beim Erstarren des Metalls giebt das entweichende Gas Veranlassung zum Heben der Decke oder zum Emportreiben von Auswüchsen unter Bildung entsprechender Hohlräume, das Kupfer steigt. Man kann dieses Entweichen von schwefliger Säure beim Steigen des Kupfers in den Formen durch den Geruch auf das Deutlichste erkennen; oft ist dies sogar noch in späteren Perioden des Raffinirprocesses möglich, wo durch die Gasentwickelung beim Polen die absorbirte schweflige Säure schon zum grössten Theile beseitigt ist. Ihre möglichst vollständige Entfernung bildet neben der Reduktion des überschüssigen Kupferoxyduls den Hauptzweck des Polens, denn die fremden Metalle sind zur Zeit der Uebergare bereits so weit als überhaupt möglich entfernt. Die Abnahme des Gehalts an schwefliger Säure während des Dichtpolens erkennt man deutlich an der Veränderung der Schöpfproben. Anfänglich zeigen diese noch auf der dunkelrothen Bruchfläche vielseitige Canäle, die sämmtlich nach einem Punkte in der Mitte hin streben und stark gelbe Wandungen besitzen. Bei dem Fortschreiten des Processes entsteht allmälig eine stänglige Structur des unteren Theiles der Bruchflächen neu geschöpfter

---

1) Bergwerksfreund, 1851 XIV p. 701.

Proben, während der obere Theil dieses Ansehen nicht annimmt. Beide Partien sind scharf gegen einander abgegrenzt und diese Grenze deutet offenbar die Zone an, wo das von unten und von oben erkaltende Kupfer im Augenblicke des Erstarrens zusammentraf. Deshalb führen die von unten kommenden Kanäle auch nur bis zu dieser Fläche, da hier die schweflige Säure auf die bereits bis zu diesem Punkte erstarrte Oberfläche traf und nicht entweichen konnte. Gegen Ende der Periode des Dichtpolens sammelt sich hier das Gas in einem kleinen Bläschen, während die Farbe des Kupfers immer lichter roth und gleichmässiger wird. Ist auch jene Blase verschwunden, so hat das Dichtpolen sein Ende erreicht. Es beginnt das Zähepolen; die Proben nehmen, ohne ihre relative hohe Dichtigkeit zu verlieren, eine hellere und hellere Farbe an und zeigen Seidenglanz auf der Bruchfläche. Das Kupfer erreicht den Zustand der Hammergare.

Ueber die Art, wie das Polen die Austreibung der schwefligen Säure bewirke, ist in B. Kerl's [1]) Hüttenkunde die Meinung ausgesprochen, dass diess nicht blos auf mechanische Weise geschehe, sondern wesentlich auch durch Reduktion des Kupferoxyduls, da nur kupferoxydulhaltiges Kupfer [2]) Absorptionsfähigkeit für jenes Gas besitze, reines Kupfer dagegen nicht. Diese Ansicht ist nach den früher mitgetheilten Untersuchungen zu berichtigen. Sowohl reines, wie oxydulhaltiges Kupfer vermag schweflige Säure zu absorbiren und die Austreibung der aufgenommenen Säure beim Polen erfolgt nur durch die Polgase, in der nämlichen Weise, wie bei wässerigen Flüssigkeiten ein gelöstes Gas durch anhaltendes Durchleiten eines anderen ganz oder theilweise entfernt wird. Die ausserordentliche Hartnäckigkeit, mit welcher das Kupfer die schweflige Säure zurückhält, erklärt die lange Zeitdauer, welche zum Dichtpolen erforderlich ist. Man muss durch Luftzuführung der reducirenden Wirkung der Polgase entgegen arbeiten, um ihre austreibende Wirkung in die Länge zu ziehen. Es wäre dies unnöthig, wenn mit der Beseitigung des Oxyduls das Kupfer zugleich die Fähigkeit verlöre, schweflige Säure absorbirt zu halten.

Ueber die Mengen von schwefliger Säure, welche das Kupfer während der verschiedenen Phasen des Raffinirprocesses enthält, können die Analysen der erkalteten Probestücke kein Anhalten geben, da man in ihnen nur die schweflige Säure findet, welche das Kupfer beim Erkalten in der früher erwähnten eigenthümlichen Weise bindet. Es ist hierauf bei den nachstehenden Analysen Rücksicht zu nehmen. Die Proben stammen von einer und der nämlichen Raffinircharge Mansfelder Kupfers. Es enthielten:

	Proc.		Proc.
Probe nach dem Verblasen	0,1383	S als Cu_2S	
„ „ „ Braten	0,0154	„ =	0,0308 SO_2,
„ „ „ Oxydiren	0,0035	„ =	0,0070 „
„ „ „ Dichtmachen	0,0015	„ =	0,0030 „
Probe nach dem Zähemachen	0,0012	„ =	0,0024 „

1) B. Kerl, Metallurgie II p. 544.
2) B. Kerl, Metallurgie II p. 388, 408.

	Proc. S als Cu_2S	Proc.
Probe nach dem Ueberpolen, während der ersten 10 Min.	0,0009	„ = 0,0018 SO_2,
„ „ „ „ „ „ zweiten „ „	0,0009	„ = 0,0018 „
„ „ „ „ „ „ dritten „ „	0,0010	„ = 0,0020 „
„ „ „ „ „ „ vierten „ „	0,00098	„ = 0,0018 „

Der beträchtliche Rückhalt an schwefliger Säure in dem Kupfer nach dem Braten entspricht dem Umstande, dass das flüssige Metall mit schwefliger Säure gesättigt war, als es erstarrte und deshalb das Festwerden in einer Atmosphäre jenes Gases stattfand. Nach dem Oxydiren konnte das flüssige Kupfer nur noch erheblich weniger schweflige Säure enthalten, da es bis zu diesem Zeitpunkte nach den Gesetzen der Diffusion bereits einen grossen Theil derselben verloren haben musste, und demgemäss blieb auch in der erstarrten Probe sehr viel weniger schweflige Säure zurück. Zur Zeit des Dichtpolens endlich ist der Gehalt auf seinem Minimum angekommen. Diese letzten Antheile scheinen vom Kupfer festgehalten zu werden. Auf die angeführten Zahlenwerthe darf kein allzugrosses Gewicht gelegt werden, weil einerseits die Gehalte an schwefliger Säure, um welche es sich handelt, zum grössten Theile so äusserst geringfügige sind, dass selbst der kleinste Versuchsfehler sehr ins Gewicht fällt, andererseits aber überhaupt aus einer oder einigen Versuchsreihen keine Werthe von allgemeiner Tragweite abgeleitet werden können. Es wäre interessant, wenn die Gesetze, welche den Rückhalt an schwefliger Säure bedingen, speciell studirt würden. Zu diesem Zwecke müsste der Gehalt des flüssigen Kupfers an schwefliger Säure ermittelt und bestimmt werden, wie viel derselben in geschöpften Proben zurück bleibt, wenn diese unter verschiedenen Verhältnissen erkalten. Die quantitative Ermittelung der im flüssigen Kupfer gelösten schwefligen Säure liesse sich vielleicht auf die Weise bewerkstelligen, dass man es in reine geschmolzene Soda gösse und dann die Menge des von der Soda aufgenommenen Schwefels bestimmte. So lange das Kupfer steigt, hat das Vorhandensein von Hohlräumen in den erstarrten Blöcken etwas Selbstverständliches, wie aber erklärt sich die poröse Beschaffenheit selbst des besten hammergaren Kupfers, bei dessen Ausschöpfen auch nicht das leiseste Steigen zu beobachten war? Die Beantwortung dieser Frage hat insofern etwas Missliches, als man dieselbe nicht an der leitenden Hand der Analyse entscheiden kann, sondern sich auf Hypothesen beschränken muss, die stets nach der einen oder anderen Seite hin angefochten werden können. Man vermag das in jenen Hohlräumen eingeschlossene Gas nicht wohl zu sammeln; selbst bei Anwendung einer Sprengel'schen Pumpe würde man neben dem eingeschlossenen Gase auch das vom Kupfer condensirte Gas erhalten. Dazu kommt, dass jene Hohlräume nur eine verschwindend kleine Menge von Gas einschliessen können. Angenommen z. B., das specifische Gewicht des Mansfelder Raffinads im dichten Zustande hätte seiner Zusammensetzung nach 8,926 sein müssen, während es nur 8,626 gefunden wurde, so beträgt das Volumen jener Hohlräume in 100 Grm. Kupfer 0,39 Kubikcentim. Das Gas, welches diesen Raum erfüllt, kann nur die Dichtigkeit haben, welche ihm bei der Temperatur des erstarrenden Kupfers zukam, da unter diesen Verhältnissen jene Hohlräume entstanden.

Die in 100 Grm. Kupfer enthaltenen Bläschen würden demnach, wenn man die Temperatur des erstarrenden Kupfers zu rund 1000° C. annimmt, z. B. nur einschliessen können 0,000242 Grm. schweflige Säure, oder 0,000163 Grm. Kohlensäure, oder 0,000104 Grm. Kohlenoxydgas u. s. w.

Dass diese im Raffinadkupfer gewissermaassen normal vorkommenden Bläschen durch schweflige Säure bedingt seien, glaubt der Verf. nach dem ganzen Verhalten dieses Gases gegen Kupfer und den beim Raffiniren eintretenden Erscheinungen nicht annehmen zu können. Nur bei Anwendung sehr schwefelkiesreicher Steinkohlen als Brennmaterial könnte vielleicht ein Kupfer, das im dichtgepolten Zustande kein Steigen mehr zeigte, während des Zähepolens aus den Verbrennungsgasen oder der Flugasche wieder schweflige Säure aufnehmen resp. bilden, und dadurch einen besonders porösen Guss liefern. In einem solchen Falle würde man aber auch beim Giessen wieder ein Steigen beobachten. Der Verf. unterscheidet die Porosität, welche Kupfer, das in den Formen steigt, besitzt, ihrer Ursache nach von derjenigen des nicht steigenden Kupfers.

Eine eigenthümliche Erklärung für die blasige Structur des Raffinads geben Matthiessen[1]) und Russel. Nachdem ihre Versuche zunächst zu dem Resultate geführt haben, dass weder Wasserstoff noch Kohlenoxyd von geschmolzenem Kupfer absorbirt werden, Angaben, die nach dem Früheren als völlig unrichtig bezeichnet werden müssen, kommen sie schliesslich zu folgendem Resumé: „Die Ursache der blasigen Structur im Kupfer scheint eine Folge zu sein von der Reduktion des Kupferoxyduls durch die Holzkohle, welche mechanisch unter die Metallmasse gerissen wird durch die fortwährenden Ströme, die von der sich abkühlenden Oberfläche ausgehen. Das so ausgebildete und durch die ganze Masse verbreitete Kohlenoxydgas wird dann so lange ausgegeben, als die Oberfläche flüssig bleibt; sobald diese aber fest geworden ist, wird die Kruste in die Höhe gehoben, durchbrochen und ein Auswachsen veranlasst. Das Kohlenoxydgas, welches sich während des Erstarrens bildet und nicht im Stande ist zu entweichen, bleibt vertheilt in dem Metalle zurück und ertheilt ihm die blasige Structur." Ganz abgesehen davon, dass nach Vorstehendem Matthiessen und Russel das Steigen und die poröse Beschaffenheit des Raffinadkupfers auf die nämliche Ursache zurückführen, kann ihre Erklärung für den Process im Grossen nicht als zutreffend erachtet werden. Die leichte Holzkohle kann nur ganz ausnahmsweise und nur für sehr kurze Zeit in das specifisch viel schwerere flüssige Kupfer hineingelangen, noch viel weniger aber ist anzunehmen, dass sich in jeder ausgeschöpften Kelle ein Stück Kohle befände und das Gussstück porös mache. Damit soll nun keineswegs gesagt sein, dass nicht möglicher Weise Kohle bei der porösen Structur des Kupfers eine Rolle spiele, nur nicht Holzkohlenstücke, die durch Strömungen des Kupfers unter die Metallmasse gerissen werden.

Verf. denkt sich den Vorgang, welcher die blasige Structur der Raffinadkupfer veranlasst, folgendermaassen: Die beim Polen mit Heftigkeit aus

---

1) Jahresbericht 1862 p. 96.

dem Birkenstamme sich entwickelnden Gase: Kohlenoxydgas, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe, durchdringen das Kupfer und vertheilen sich darin in Blasen, gerade so, wie Wasser voller Gasperlen wird, wenn man einen heftigen Luft- oder anderen Gasstrom hineintreibt. So lange nun der Sauerstoffgehalt des Kupfers noch verhältnissmässig hoch ist, finden jene Gase überall im Kupfer sofort Gelegenheit, sich zu Kohlensäure und Wasserdampf zu oxydiren, welche nicht absorbirt werden und deshalb entweichen. Sinkt aber der Sauerstoffgehalt während des Zähepolens mehr und mehr, so werden jene Gase fortwährend weniger Gelegenheit zur Oxydation finden. Die Kupfertheilchen, mit denen die Bläschen zunächst zusammentreffen, enthalten nicht Sauerstoff genug, um das Gas vollständig zu verbrennen, es ist jetzt also Gelegenheit gegeben, dass diese von Sauerstoff befreiten Kupfertheilchen einen Theil des noch vorhandenen Kohlenoxydgases und Wasserstoffs absorbiren können, um erst allmälig, wenn sie wieder mit sauerstoffhaltigen Kupfertheilchen zusammentreffen, dieselben abzugeben und dadurch entweichen zu machen. Geschieht dies erst bei dem Ausschöpfen, so müssen die Gussstücke porös werden. Wahrscheinlich spielen auch die Kohlenwasserstoffe in dieser Beziehung eine grosse Rolle. Ein solches Kohlenwasserstoffbläschen giebt an das in seiner Umgebung befindliche Oxydul zunächst seinen Wasserstoff ab, seinen Kohlenstoff aber nur dann, wenn hierzu der noch übrig gebliebene Sauerstoff ausreicht. Ist dieses nicht der Fall, so scheidet sich der Kohlenstoff in äusserst fein zertheiltem Zustande aus und unterliegt erst der Oxydation, sobald er an die Oberfläche gelangt oder mit oxydulhaltigem Kupfer zusammentrifft. Letzteres wird nur um so langsamer eintreten können, je ärmer an Sauerstoff das Kupfer ist. Dabei muss man noch in Betracht ziehen, welche Schwierigkeiten eine völlig homogene Mischung so grosser Kupfermassen hat, wie sie beim Raffiniren thatsächlich vorhanden sind. Sobald aber der eine oder der andere jener Processe zur Zeit des Auskellens noch nicht beendigt ist, vielleicht erst durch die Vermischung des Kupfers beim Ausschöpfen selbst zu Ende geführt wird, muss das Kupfer porös ausfallen. Es ist dabei zu berücksichtigen, welche ausserordentlich kleine Mengen von Gas hierfür genügen. Dass die Temperatur des Metallbades auf diese Vorgänge von Einfluss sein müsse verstehe sich von selbst; schon allein durch den Grad der Dünnflüssigkeit wird ihr Verlauf verzögert oder beschleunigt, so wie das mehr oder weniger vollständige Entweichen der im Innern des Kupfers gebildeten Bläschen bedingt. Die Wichtigkeit, welche man in der Praxis der richtigen Temperatur des Kupfers beim Auskellen zuschreibt, obwohl gewiss vielfach übertrieben, findet hierin ihre Erklärung. Eine sehr wichtige Stütze erfährt diese Hypothese durch die Vorgänge beim Ueberpolen.

Der Verf. bespricht nun die „*Theorie des Ueberpolens*". Sobald das Kupfer den Zustand der Hammergare erreicht hat, in dem es wenig porös und in der Hitze wie Kälte dehnbar ist, verändert es sich äusserst rasch, sobald das Polen länger fortgesetzt wird, weshalb gerade die Leitung des Raffinirprocesses ungemeine Erfahrung und Uebung erfordert. Ein bereits 5 bis 10 Minuten zu lange fortgesetztes Polen genügt, um dem Kupfer eine

stark blasige Beschaffenheit zu ertheilen und es in vielen Fällen rothbrüchig, ja selbst roth- und kaltbrüchig zu machen. Das Kupfer ist „überpolt". Je nach dem Grade seiner Reinheit und der Dauer des Ueberpolens finden diese Veränderungen der Eigenschaften in sehr verschiedenem Grade statt und wechseln damit auch die einzelnen Erscheinungen sehr. Charakteristisch ist für den Bruch eines mässig überpolten Kupfers der stärkere Glanz in Folge des geringeren Sauerstoffgehalts und das eigenthümliche Ansehen, welches durch die gelben Wandungen der zahlreichen Kanäle und Bläschen entsteht und namentlich deutlich hervortritt, wenn das Licht in einer bestimmten Richtung auffällt. Bei sehr unreinen Kupfern und starker Ueberpolung kann die Farbe des Bruchs ins Graue spielen. Die früheren Schachtofen-Schwarzkupfer boten beim Raffiniren häufiger Gelegenheit zu dieser Beobachtung, als die jetzigen, im Allgemeinen weit reineren, Flammofenkupfer. Zwei Versuche, welche der Geheime Bergrath Leuschner die Güte hatte, auf des Verf.'s Bitte hin ausführen zu lassen, gewähren werthvolle Aufschlüsse über einige der erwähnten Erscheinungen. Der erste Versuch wurde am 31. Januar 1872 auf der Saigerhütte bei Hettstedt, der zweite am 25. October 1878 auf der Kupferhütte zu Gottesbelohnung unter der Leitung des Hüttenmeisters Ulich ausgeführt. Bei beiden Versuchen wurden zunächst während der einzelnen Phasen des Raffinirprocesses Proben genommen, deren Analyse eine Einsicht über die Veränderungen in der Zusammensetzung des Kupfers in den verschiedenen Zuständen der Gare gewährte. Nach dem Eintritt der Hammergare setzte man das Polen absichtlich länger fort und zwar ward bei dem ersten Versuche 10 Minuten, bei dem zweiten dagegen $^3/_4$ Stunden lang überpolt. Das 10 Minuten lang überpolte Kupfer von Versuch Nr. I zeigte bereits eine deutliche kanalartige Structur. Dabei unterschied es sich von dem hammergaren Metall hinsichtlich seiner Zusammensetzung nur, wie die früher angezeigte Tabelle zeigt, durch einen Mindergehalt an Sauerstoff. Das hammergare Kupfer, aus dem es entstanden war, enthielt 0,075 Proc. Sauerstoff, das überpolte 0,0048 Proc. In Uebereinstimmung hiermit wichen die Eigenschaften dieses Kupfers von denen des Raffinads ganz allein in Folge seiner Hohlräume ab. Hätten diese nicht beim Aushämmern in der Kälte Fehlstellen gegeben, es wäre ebenso brauchbar gewesen, als jenes. Rothbrüchigkeit war nicht vorhanden. Bei dem Ueberpolen des Kupfers der zweiten Versuchsreihe wurden zahlreiche Proben genommen, nämlich innerhalb 10 Minuten jedes Mal drei Stück, so dass man die Veränderungen des Metalls während dieser Manipulation genau verfolgen konnte. Es zeigte sich auch jetzt wieder, dass das Kupfer schon nach kurzem Ueberpolen einen Grad von Porosität annahm, welcher seine Verwendbarkeit zum Walzen etc. unmöglich machte. Anfänglich waren Grösse und Zahl der Bläschen nur gering, so dass man sie mit der Loupe hauptsächlich nur an ihren gelben Wandungen erkennen konnte. Der Uebergang aus dem hammergaren Zustande in den überpolten fand ganz unmerklich statt. Bei den vorliegenden Proben hatte z. B. eine (Nr. 17) mit 0,089 Proc. Sauerstoff die grösste Dichtigkeit, nämlich 8,645, während eine ebenfalls noch als hammergares Raffinad bezeichnete (Nr. 19) bei einem Sauerstoffgehalte von 0,08 Proc. nur noch ein

spec. Gewicht von 8,544 besass und auch bei genauer Besichtigung unter einer vorzüglichen Loupe sich etwas blasiger als erstere erwies. Bei fortgesetztem Ueberpolen nahm die blasige Beschaffenheit zu. Eine Probe mit 0,0048 Proc. Sauerstoff (Nr. 26) hatte nur noch ein specifisches Gewicht von 8,278 und ein sehr überpoltes Kupferstück (Nr. 36) mit 0,022 Proc. Sauerstoff zeigte eine förmlich schwammförmige Textur.

Da bei dem Ueberpolen alle Verhältnisse dieselben geblieben sind, wie beim Hammergarmachen, nur der Sauerstoffgehalt des Kupfers abgenommen hat, so kann auch nur diese Abnahme mit der zunehmenden Porosität im Zusammenhange stehen, und in der That folgt diese Erscheinung mit Nothwendigkeit aus der oben angeführten Theorie. Je geringer der Gehalt an Kupferoxydul (resp. anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen) im Kupfer ist, um so mehr Kupfertheilchen werden nicht, oder nur sehr wenig, mit Oxydul in Berührung sein und daher aus den Polgasen Wasserstoff und Kohlenoxydgas absorbiren können, welche dann beim Erkalten des Kupfers dasselbe porös machen; um so langsamer wird ferner die Oxydation des aus Kohlenwasserstoffen im Kupfer abgeschiedenen Kohlenstoffs von Statten gehen, um so leichter also auch hierdurch ein Poröswerden des Gussstückes erfolgen können. Es ist in dieser Beziehung noch ein Umstand von Interesse, der bei dem zweiten oben erwähnten Versuche eintrat. Während des lange fortgesetzten Polens wurde nämlich das Kupfer, offenbar in Folge der sehr beträchtlichen Wärmebindung durch die Verkohlung des Pols so matt und breiig, dass es sich fest um die Polstangen, wie die auf das Bad geworfenen Polstangenspitzen legte und deren Einwirkung dadurch vollständig unterbrach. Gleichzeitig trat die eigenthümliche Erscheinung auf, dass die Probe auf dem Bruche von oben nach unten das stark poröse und weissglänzende Ansehen verlor, vielmehr der Bruch wieder dichter und mehr roth wurde. Man unterbrach das Polen nunmehr 10 Minuten, zog während dieser Zeit die Polenden vom Bade herunter, polte mit frischen Polen wieder 10 Minuten lang, bis auch bei diesen jede Einwirkung auf das Metallbad aufhörte, worauf man die Arbeit einstellte und zum Oxydiren schritt, um das Kupfer in den Zustand der normalen Probe zurückzuführen. Um die Pole hatte sich eine Schicht von Kupfer gelagert, welches im höchsten Grade überpolt war und ein grossblasiges, stark glänzendes Ansehen hatte. Als Ursache für das Aufhören der stark blasigen Beschaffenheit des Kupfers zu der Zeit, als die Pole nicht mehr einwirkten, ergab die Analyse eine erhebliche Zunahme des Sauerstoffgehalts; es hatte eben der Oxydationsprocess überwogen und der grössere Kupferoxydulgehalt die Bildung einer stärkeren blasigen Beschaffenheit nicht gestattet. So enthielt das am Ende des 45 Minuten dauernden Ueberpolens gewonnene Kupfer (Nr. 35) 0,076 Proc. Sauerstoff, hatte also fast den Sauerstoff des hammergaren Kupfers und auch dessen specifisches Gewicht, nämlich 8,6776. Sein Bruchansehen und seine Dehnbarkeit stimmte ebenfalls im Wesentlichen mit dem des hammergaren Raffinads überein.

Die Versuche von Dick[1]) bei denen Waleser- wie Elektrotypenkupfer,

---

1) Jahresbericht 1856 p. 35; 1862 p. 97.

nach möglichst starker Ueberpolung durch Schmelzen unter Holzkohle, nur dann dicht ausfielen, wenn sie im Tiegel selbst erstarrten, oder in einer reducirenden Atmosphäre ausgegossen wurden, dagegen eine poröse Beschaffenheit annahmen, sobald die Luft beim Ausgiessen zutreten konnte, erklären sich dadurch, dass diese nachweislich schwefelhaltigen Kupfer nach dem Schmelzen Kupfersulfür enthielten, welches mit dem beim Ausgiessen in Luft oberflächlich gebildeten und sich mit der Masse vermischenden Oxydul während des Erstarrens schweflige Säure erzeugte. Es wäre dies derselbe Vorgang, wie bei dem bekannten Böttger'schen Versuche, wo ein Körnchen Schwefel, das vor dem Einschöpfen des hammergaren Kupfers in die Form gelegt wird, ein poröses Gussstück erzeugt.

Nachdem die blasige Structur des überpolten Kupfers ihre Erklärung gefunden hat, blieben noch die Ursachen der übrigen Veränderungen nachzuweisen, was in kurzer Fassung geschehen kann, da schon früher an den betreffenden Stellen vieles hierher Gehörige angeführt ist.

Kohle wird, wie der Verf. gezeigt hat, vom Kupfer nicht angenommen, folglich fallen alle von Karsten an diese Hypothese geknüpften Deductionen fort. Ebenso wenig sei es richtig, dass die im Allgemeinen auf Rothbrüchigkeit gerichtete Wirkung fremder Metalle im hammergaren Kupfer durch die Gegenwart eines gewissen Kupferoxydulgehalts compensirt werde, im überpolten Kupfer dagegen zur Geltung gelange, weil hier dieses Kupferoxydul reducirt sei. Diese Meinung konnte nur so lange den Schein der Richtigkeit für sich haben, als man eben allen im Handelskupfer nachgewiesenen Sauerstoff darin als Kupferoxydul annahm. Nachdem gezeigt worden, wie in unreinen Raffinadkupfern, für welche diese Theorie hauptsächlich berechnet war, nur ein Theil des vorhandenen Sauerstoffs auf Kupferoxydul kommt, ein anderer, oft sehr beträchtlicher Theil dagegen mit jenen fremden Metallen verbunden ist, nahm die Frage nach der Ursache der durch Ueberpolen eintretenden Brüchigkeit die präcise Form an: welche Oxyde oder Salze haben als solche nur geringen Einfluss auf die Dehnbarkeit des Kupfers, veranlassen aber durch ihren Uebergang in den metallischen Zustand Roth- oder Kaltbruch? Es ist durch des Verf.'s Versuche nachgewiesen worden, dass ein solcher Einfluss in erster Linie den antimon- und arsensauren Salzen des Wismuths und Bleies zukommt, weniger der Verbindung des Bleioxyds mit Kupferoxydul, indem Letztere an sich schon nachtheiliger auf die Qualität des Kupfers wirkt als jene Salze. Blei kommt hauptsächnur bei dem Walzraffinad in Betracht, welches oft bis 0,287 Proc. enthält. Es geht daraus hervor, dass der Bleizusatz beim Raffiniren nicht ohne Gefahr für die Güte des Kupfers ist. Steigt der rückständige Gehalt über 0,3 Proc., so würde ein Ueberpolen Rothbruch zur Folge haben. Die meisten Gussraffinade enthalten nur wenig Blei. Namentlich ist es das Wismuth, welches beim Ueberpolen in Betracht kommt. Dieses hat eine viel grössere Verbreitung als man früher glaubte, und wird noch, wenn man erst sein Augenmerk besonders darauf richtet, an der Hand besserer Methoden in vielen Kupfern nachgewiesen werden, in denen man es bisher nicht vermuthete,

Nimmt man ferner hinzu, wie kleine Mengen dieses Metalls bereits genügen, um Rothbruch oder auch Roth- und Kaltbruch zu erzeugen, so kann man nicht bezweifeln, dass in den überwiegend meisten Fällen, wo das Ueberpolen diese Erscheinungen im Gefolge hat, die Reduktion von antimon- oder arsensaurem Wismuthoxyd die Ursache davon ist. Die Oker'schen hammergaren Kupfer Nr. I und II, die 0,05 Proc. Wismuth als antimon- und arsensaures Salz enthalten, waren nach dem Schmelzen im Wasserstoffstrome in der Kälte dehnbarer und zäher als vorher, aber total rothbrüchig. 5 Millim. dicke Stücke erhielten in der Kälte beim Hämmern ohne Ausglühen erst bei 0,4 bis 0,45 Millim. Dicke kleine Kantenrisse. Solche Stücke gestatteten eine 2- bis 3malige Biegung, ehe sie brachen, und Streifen derselben erhielten beim Auswalzen ohne Ausglühen erst bei 0,07 Millim. Dicke Risse, bei öfterem Ausglühen erst bei 0,03 Millim. Beim Hämmern in der Rothglühhitze zeigten sie dagegen nach den ersten Schlägen bereits starke Kantenbrüche, als ihre Dicke kaum auf $^3/_5$ Millim. gesunken war. Bei noch höherem Wismuthgehalte würde auch Kaltbruch erfolgt sein. Zur weiteren Bestätigung sei angeführt, dass sich einige Stücke älterer überpolter Kupfer von Oker in ganz ähnlicher Weise verhielten. Abgesehen von ihrer kanalartigen Beschaffenheit und den dadurch erzeugten Fehlstellen beim Aushämmern, waren sie nicht kaltbrüchig, dagegen entschieden rothbrüchig. Sie enthielten etwa 0,06 Proc. Wismuth und 0,18 Proc. Blei. Nur ein einziges Stück überpolten Kupfers unbekannten Ursprungs stand dem Verf. zu Gebote, das neben dem stärksten Rothbruch auch wirklichen Kaltbruch zeigte. Da die Menge desselben zu einer vollständigen Analyse nicht ausreichte, so ward nur der Blei- und Wismuthgehalt bestimmt. Ersterer betrug 0,25 Proc., letzterer 0,13 Proc. Kupfer endlich, welche frei von Wismuthsalzen und nennenswerthen Mengen oxydischer Bleiverbindungen sind, können nicht rothbrüchig gepolt werden. Es folgt dies aus den früher gemachten Erfahrungen über die Unschädlichkeit kleiner Mengen von Arsen, Antimon, Nickel etc. An der Hand dieser Erfahrungen liess sich z. B. mit Sicherheit vorhersagen, dass Mansfelder Kupfer nicht rothbrüchig gepolt werden könne. Die Ergebnisse der Versuche im Grossen wie im Kleinen bestätigten die Richtigkeit dieses Ausspruchs. Weder die verschiedenen Proben überpolten Kupfers von den beiden vorhin erwähnten Versuchen auf der Saiger- und Kupferhütte, noch auch ein eben solches sehr stark überpoltes Präparat verhielten sich rothbrüchig. Nur die vorhandenen Hohlräume bewirkten unganze Stellen beim Aushämmern in der Kälte, und machten das Kupfer dadurch unbrauchbar. Wurde Mansfelder Raffinad in einer Porcellanröhre im Wasserstoffstrome geschmolzen und im Kohlensäurestrom erkalten gelassen, so hatten die völlig reducirten Metallkönige nicht eine geringere, sondern eine weit grössere Dehnbarkeit und Zähigkeit als vor dem Schmelzen, sowohl in der Hitze wie Kälte. Ihr specifisches Gewicht war auf 8,951 gestiegen und 5 Millim. dicke Stücke bekamen beim Aushämmern in der Kälte, wenn sie nicht ausgeglüht wurden, erst bei 0,445 Millim. Dicke Risse. Auch brachen solche Platten erst bei 5maliger Biegung, und Streifen derselben, ohne Ausglühen gewalzt, bekamen die ersten Risse bei 0,03 Millim. Stärke. In der

Glühhitze konnten Kantenrisse selbst durch noch so starke Ausplattung nicht erzeugt werden.

Aus kaukasischen Erzen dargestelltes metallisches Kupfer gab C. Himly[1]) bei der Analyse folgende Resultate:

Kupfer	99,6774
Gold	0,0144
Silber	0,1613
Arsen	0,0151
Antimon	0,0087
Nickel	0,0400
Eisen	0,0351
Silicium	0,0080
Sauerstoff	0,0400
	100,0000

Zur Anfertigung kupferner Druckplatten durch Aetzen für die Herstellung von Karten kann nach Bouquet de la Grye[2]) das folgende Verfahren als rasch ausführbar und wohlfeil empfohlen werden. 1) Man überzieht die Kupferplatte mit einer fest anhaftenden, dünnen Schicht von Silber und breitet auf dieser einen farbigen Firniss aus. 2) Man zeichnet mit einer Radirnadel oder Diamantspitze (*à la pointe séche*) die Striche, Namen etc., welche auf der Karte erscheinen sollen, auf die Platte, ebenso wie man es mit dem Diamant in der Steinschneidekunst macht. 3) Man ätzt die Zeichnungen mit Eisenchlorid[3]). Vor dem Aetzen mit Salpetersäure verdient dieses Verfahren insofern den Vorzug, als die Silberschicht bewirkt, dass die Striche nach dem Aetzen noch ebenso rein sind, wie sie gezeichnet wurden, was für Karten von grosser Wichtigkeit ist. Wenn es sich um die Reproduktion einer schon vorhandenen Karte nach einem grösseren oder kleineren Maasstabe handelt, so kann man die Zeichnung derselben nach dem Verfahren der Daguerreotypie auf die Silberschicht übertragen.

Ueber die Erzeugung eines rothbraunen Ueberzuges auf Kupferwaaren theilt K. Rabe-Graf[4]) zur Ergänzung der auf diesen Gegenstand bezüglichen Notiz Folgendes mit. Dieses Bronziren des Kupfers kann nach verschiedenen Methoden erfolgen, welche zum Theil noch heute von Kupferarbeitern als besonderes Geheimniss bewahrt werden. 1) Deutsches Verfahren. 1 Loth gepulverte Hornspäne, 4 Loth Eisenroth (oder Eisenbraun) und 4 Loth Grünspanpulver werden mit etwas Essig zu einem feinen Pulver abgerieben, das gut gereinigte Kupfer damit bestrichen, so lange über Steinkohlenfeuer gehalten, bis der Ueberzug trocken oder

1) C. Himly, Chronik der Kieler Universität 1873. (Eingelaufen d. 20. Juni 1874.)

2) Bouquet de la Grye, Compt. rend. LXXVIII p. 1535; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 822; Dingl. Journ. CCXIII p. 257; Polyt. Centralbl. 1874 p. 920.

3) Eisenchlorid wird zum Aetzen des Kupfers seit langer Zeit schon angewendet. D. Red.

4) K. Rabe-Graf, Industrieblätter 1874 Nr. 14; Polyt. Centralbl. 1874 p. 537.

schwarz geworden ist, und dann das Metall gewaschen und abgetrocknet, wonach das Schwarz in Braun verwandelt ist. 2) Englisches Verfahren. Eisenroth (Venetianerroth oder Purpurbraun) wird mit Wasser zu einem Rahm gemengt, mit einer feinen Bürste oder Pinsel auf das gereinigte Kupfer aufgetragen, dieses dann über Kohlenfeuer erhitzt, bis das Eisenoxyd auf demselben fest haftet, nach dem Erkalten das überschüssige Pulver abgebürstet, und dann das Kupfer, wenn es nicht schon fertige Waare ist, noch geschlagen und gehämmert.

Oder es wird das wie oben bestrichene Kupfer über den Rauch eines in Holzkohlenfeuer geworfenen Stückes Steinkdole gehalten. Durch diesen Rauch entsteht auf dem Kupfer ein Fleck; wenn derselbe zu verschwinden anfängt, so hält man das Metall für stark genug erhitzt. Hauptsache ist, dass man den rechten Hitzegrad trifft, wozu Uebung gehört. Ist er zu stark oder zu schwach, so muss man das Kupfer wieder reinigen und die Arbeit von neuem beginnen. 3) Chinesisches Verfahren. 2 Theile Grünspan, 2 Theile Zinnober, 5 Theile Salmiak und 5 Theile Alaun werden fein gepulvert und mit Wasser oder Essig zu einem Brei angerührt, der auf das blanke Kupfergeräth aufgetragen wird. Das Gefäss wird dann ganz gleichmässig eine Zeit lang über Kohlenfeuer erhitzt (bei weitmündigen Gefässen bringt man die glühenden Kohlen in den inneren Raum); nach dem Erkalten wird das Gefäss gewaschen, getrocknet, ein neuer Ueberzug gegeben etc., bis die gewünschte Färbung erhalten ist. Ein Zusatz von Kupfervitriol soll die Farbe mehr ins Kastanienbraune, ein solcher von Borax mehr ins Gelbe ziehen.

Kupferproduktion. Für Kupfer herrschten in der grössern Hälfte des Jahres 1872 gute Markt- und Absatzverhältnisse. Der Preis desselben wurde Ende Juli in Berlin zu 38 Thlr. pro Centner notirt, fiel jedoch alsdann, da durch bedeutende amerikanische Zufuhren der Markt überführt wurde, bis zum Jahresschluss auf 30 Thlr. 13 Sgr. 9 Pf. und stand hiermit gegen den Preis zu Jahresanfang, welcher 28 Thlr. 26 Sgr. 3 Pf. betrug, nur um weniges höher. Die Produktion an Kupfer (Rosetten- und Blockkupfer) belief sich:

im Jahre	1872	auf	125316	Ctr.	im Werthe	von	3,643346	Thlr.
„	„	1871	„	91302	„	„ „ „	3,103477	„
„	„	1870	„	93269	„	„ „ „	2,271828	„
„	„	1869	„	88973	„	„ „ „	2,271106	„
„	„	1868	„	83808	„	„ „ „	2,215271	„

und hat sich demnach für das Jahr 1872 um den Betrag von 34014 Ctr. oder 37,2 Proc. und um 539860 Thlr. oder 17,4 Proc. vermehrt. Die Mehrproduktion ist hauptsächlich durch die sehr verstärkte Darstellung von Raffinadkupfern auf den Mansfelder Hüttenwerken hervorgerufen. Es wurden daselbst im Jahre 1872: 109504 Ctr. Kupfer gegen 79044 Ctr. Kupfer im Jahre 1871 producirt, was einer Vermehrung von 38,53 Proc. entspricht.

Die Verhältnisse der Kupferhüttenproduktion in den Provinzen Preussens im Jahre 1872 macht die folgende Tabelle ersichtlich:

Provinz	Betriebene Werke [1]	Anzahl der Arbeiter	Produktion an Kupfer, verkäufliches Schwarzkupfer und Kupferstein: aus inländischen Erzen etc.	aus zollausländischen Erzen	Ueberhaupt	Auf den Hütten dargestelltes Kupferblech und grobe Kupferwaaren	Nebenprodukte: Nickel, Nickelkupfer, Nickelspeise	Eisen-, Kupfer- und Zinkvitriol	Schwefelsäure
			Ctr.	Ctr.	Ctr.	Ctr.	Ctr.	Ctr.	Ctr.
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Brandenburg	1	260	298	—	298	48800	—	417	—
Schlesien	1	20	2366	—	2366	—	—	—	—
Sachsen	1	1140	100450	9054	109504	—	136	116	91134
Hannover	1	309	6980	—	6980	—	—	—	4568
Westfalen	3	154	8553	4400	12953	5000	—	—	—
Hessen-Nassau	2	59	6089	—	6089	—	—	—	—
Rheinprovinz	1	15	11925	—	11925	—	—	—	—
Summe 1872	10	1957	136661	13454	150115	53800	136	533	95702
„ 1871	12	1583	101647	968	102615	52524	690	163	92903
Zu-(Ab-)nahme	(2)	374	35014	12486	47500	286	(554)	370	2799

1) Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1873 p. 181.

Die Hohofen-Produktion in Preussen[1]) war im Jahre 1872 folgende:

Provinz	Anzahl der Werke	Anzahl der betr. Hohöfen	Anzahl der Arbeiter	Produktion der Hohöfen an: Masseln: Giesserei-Roheisen Ctr.	Masseln: Frisch-Roheisen Ctr.	Masseln: Roh-stahleisen Ctr.	Guss-waaren Ctr.	Zu-sammen Ctr.	Davon sind erblasen mit Brennmaterial: mineralischem Ctr.	vegetabilischem Ctr.	gemischtem Crt.
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Preussen	1	1	9	1042	—	—	1801	2843	—	2843	—
Schlesien . . .	35	59	4331	486068	5,479301	6000	103805	6,075174	5,838441	236733	—
Sachsen	3	3	1140	16556	800	—	28819	46175	—	45375	800
Hannover . . .	9	16	1910	128594	1,562206	920900	70373	6,775882	2,620987	61086	—
Westfalen . . .	36	51	3888	365091	5,145974	1,172981	91836	2,682073	6,416191	247449	112242
Hessen-Nassau . .	24	27	1648	168826	545340	82998	183225	980389	423774	556615	—
Rheinprovinz . .	50	95	7290	322530	9,288252	2,645425	328521	12,584728	12,139097	125790	319841
Hohenzollern . .	1	1	34	—	5780	—	3660	9440	—	9440	—
Summa 1872	159	253	20250	1,488707	22,027653	4,828304	812040	29,156704	27,438490	1,285331	432883
„ 1871	159	242	19202	998130	18,988919	4,819508	1,152248	25,958805	23,913481	1,606403	438921
Zu-(Ab-)nahme	—	11	1048	490577	3,038734	8796	(340208)	3,197899	3,525009	(321072)	(6038)

Dieselbe zeigt, dass die Mehrproduktion an Roheisen im Jahre 1872 fast ganz durch eine vermehrte Frischroheisenerzeugung hervorgebracht ist. Und zwar sind an Frischroheisen gegen das Vorjahr in Schlesien 1,097752 Ctr., in Westfalen: 500407 Ctr. und in der Rheinprovinz: 1,646431 Ctr. mehr dargestellt worden. Von der Gesammtproduktion kommen auf den Ofen im Durchschnitt 115243 Ctr., gegen 107267 Ctr. im Durchschnitt des Jahres 1871. Die Erzeugung von Holzkohlenroheisen und mit gemischtem Brennmaterial erblasenem Roheisen hat auch im Jahre 1872, wie in den Vorjahren,

1) Zeitschrift für Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1874 p. 179.

sich vermindert und beträgt nur noch 5,89 Proc. der Gesammtholzofenproduktion gegen 7,88 Proc. im Vorjahr. Von der Gesammtproduktion sind 1,193224 Ctr. oder 3,09 Proc. aus zollausländischen Erzen erblasen worden.

Kupfer- und ähnliche Legirungen.

A. Riche[1]) hat seine werthvollen Untersuchungen über die Legirungen[2]) fortgesetzt. Von den zahlreichen Resultaten dieser umfang-

Zusammensetzung			Zinn-Proc. im oberen Thl. d. Barrens Fuss	Zinn-Proc. im unteren Thl. d. Barrens Haupt	Zinn-Proc. im letzten Erstarrungsprodukte	Eigenschaften
$SnCu$	Cu	9,73	87,87	92,90	98,50	Zinnweiss weich wie dieses Metall u. nicht krystallinisch.
	Sn_{5}	90,27				
$Sn_{3}Cu$	Cu	15,21	88,15	78,90	96,99	Zinnweiss krystallinisch nach langsamer Abkühlung.
	Sn_{3}	84,79				
$Sn_{2}Cu$	Cu	21,21	81,81	84,56	94,40	Zinnweiss krystallinisch; ziemlich hart.
	Sn_{2}	78,79	74,97	77,40		
Sn Cu	Cu	34,99	58,11	75,83	82,83	Weissgrau krystallinisch; brüchig.
	Sn	65,01	55	80		
$SnCu_{2}$	Cu_{2}	51,84	—		50,42	Bläulichgrau krystallinisch wie Zink; sehr brüchig.
	Sn	48,16				
$SnCu_{3}$	Cu_{3}	61,79	37,29	37,66	Vor der Schmelzung 37,37. Nach vier Schmelzungen an d. Luft 37,30	Bläulich feinkörnig; lässt sich im Mörser pulvern.
	Sn	38,21				
$SnCu_{4}$	Cu_{4}	68,28	30,44	30,83	30,91	Weiss, blätterig zerbrechlich wie Glas.
	Sn	31,72				
$SnCu_{5}$	Cu_{5}	72,91	27,15	26,78	27,76	Gelblichweiss krystallinisch; sehr hart.
	Sn	27,09				
$SnCu_{6}$	Cu_{6}	76,31	23,37	23,69	25,17	Gelblich feinkörnig; sehr hart; hämmerbar in Rothglühhitze.
	Sn	23,69				
$SnCu_{7}$	Cu_{7}	79,02	21,00	21,32	24,85	Ebenso
	Sn	20,98				
$SnCu_{8}$	Cu_{8}	81,15	18,88	18,56	24,60	Ebenso
	Sn	18,85				
$SnCu_{10}$	Cu_{10}	84,33	15,18	15,18	20,06	Stärker gelb;
	Sn	15,67			24,50	ausserordentlich zähe.
$SnCu_{15}$	Cu_{15}	89,00	"		13,10	Kanonenbronze.
	Sn	11,90				

1) A. Riche, Annal. de chim. et de phys. (4) XXX p. 351; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 7 p. 332; American Chemist 1874 IV Nr. 10 p. 395; Dingl. Journ. CCXIII p. 150; Chem. Centralbl. 1873 p. 19.

2) Jahresbericht 1869 p. 137; 1870 p. 121.

reichen Arbeit mögen nur folgende auf physikalische und chemische Eigenschaften der Kupferzinnlegirungen bezügliche hervorgehoben werden. Legirungen von Kupfer und Zinn nach Atomverhältnissen erleiden mit Ausnahme derer nach den Formeln $SnCu_3$ und $SnCu_4$ beim Erstarren eine mehr oder weniger grosse Entmischung, so dass die fest gewordene Masse in ihren verschiedenen Partien eine verschiedene Zusammensetzung zeigt, wie die vorstehende Tabelle darthut.

Die Legirung $SnCu_3$ hat folgende Eigenschaften: Ihre Farbe ist von der der anderen ganz verschieden; sie ist pulverisirbar, erstarrt fast ganz gleichmässig, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern und ihre Contraction ist in Vergleich mit allen anderen Legirungen die bedeutendste.

R. H. Thurston[1]) (in Hoboken, New-Jersey) hat Versuche angestellt über die Festigkeit von Metallen und Legirungen. Ueber den Einfluss der Kälte sind die Meinungen bekanntlich noch immer getheilt, nach einzelnen Angaben nimmt die Festigkeit mit der Temperatur ab, nach anderen nimmt sie zu. Anfänglich gelangte der Verf. zu dem Schlusse, dass die Fähigkeit der Metalle, Stössen zu widerstehen, in niedriger Temperatur ab-, die Fähigkeit, einer ruhigen Belastung zu widerstehen, dagegen zunehme. Seine späteren Versuche haben diese Ansicht in gewisser Beziehung bestätigt, anderseits aber auch Ausnahmen von dieser Regel ergeben und gezeigt, dass gute Materialien in beiden Hinsichten bei Temperaturen, die dem Nullpunkt nahe liegen, sich besser verhalten als bei höheren, die reinsten Eisen- und weichen Stahlsorten, auch Scheerstahl, zeigen aber gewöhnlich bei den in den Vereinigten Staaten vorkommenden Temperaturschwankungen keine Aenderungen in der Bruchbeschaffenheit. Kupfer ist bei niedrigen Temperaturen am festesten und scheint dabei nichts an seiner Zähigkeit einzubüssen. Die „Zähigkeit" [*ductility*] beurtheilt Thurston nach der Grösse des Winkels, um welchen sich ein Metallstab abbiegen lässt, bis er bricht. Ueber das kaltgewalzte Eisen, welches bekanntlich in neuerer Zeit in den Verein. Staaten zu Transmissionswellen, Kolbenstangen etc. Verwendung findet, bemerkt Thurston u. A. Folgendes. Das Kaltwalzen des Eisens bewirkt eine merkbare Vermehrung der Festigkeit und Zähigkeit. Es war lange streitig, in welcher Weise diese Wirkung erfolge. Eine Aenderung der Dichtigkeit war nicht beobachtet worden und mehrere der hervorragendsten Mitglieder der Jury der Wiener Ausstellung, welche Gelegenheit hatten, das Material zu untersuchen, fanden die Vorzüge, welche demselben nachgerühmt wurden, nicht glaublich, obgleich die Empfehlungen durch die Versuchsresultate anerkannter Autoritäten unterstützt waren. (Auch Kick und Tunner sprechen sich nicht günstig aus.) Thurston hat nun gefunden, dass die Wirkung des Kaltwalzens darin besteht, dass das Eisen vollständiger homogen und dass „eine derartige Anordnung der inneren Spannkräfte hervorgerufen wird, dass eine ansehnliche Vermehrung des elastischen Widerstandes entsteht". Eine Legirung

1) R. H. Thurston, Scientif. Americ. 1874 p. 38, 209, 225, 277, 307 u. 368; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 281.

von 10 Th. Kupfer und 1 Th. Zinn (also Kanonenmetall) hat nach Thurston $^2/_3$ von der Festigkeit des Schmiedeeisens und etwa $^1/_2$ von dessen Zähigkeit. Die Vermehrung des Zinnzusatzes bewirkt grössere Härte und geringere Zähigkeit; eine Legirung von 69 Th. Kupfer und 31 Th. Zinn ist sehr hart und spröde wie Glas. Die Vermehrung des Kupferzusatzes giebt grössere Zähigkeit auf Kosten der Festigkeit. Eine Bronze aus 10 Th. Kupfer auf 1 Th. Zinn, der etwa 3 Proc. Zinn zugesetzt sind, ist ein wenig fester, aber kaum $^1/_6$ so zäh wie eine gleiche Legirung ohne Zinkzusatz.

Im Allgemeinen hängt die Widerstandsfähigkeit von Metallen gegen Bruch von zwei Verhältnissen ab, einmal nämlich von der Grösse der Cohäsion, zweitens aber von seiner Homogenität. Ein Metall ist homogen in seiner Zusammensetzung, wenn alle seine Theile gleiche chemische Beschaffenheit haben, es ist homogen in seiner Structur, wenn alle seine Theile die gleiche Anordnung zeigen, und es ist homogen in Spannung, wenn alle seine Theile in gleichem Grad sogenannte innere Spannung besitzen. Innere Spannung entsteht, wenn einzelne Theile sich nicht in Gleichgewichtslage befinden und daher mit grösserer oder geringerer Kraft ihre Lage gegen die benachbarten Theilchen zu ändern suchen. Eine bekannte, häufig auftretende Wirkung dieser inneren Spannung ist das Reissen von Gussstücken beim Abkühlen. Bei Messing- und Bronzegüssen tritt diese Wirkung weniger stark auf als bei Eisenguss und bei Schmiedeeisen noch weniger, kommt aber auch bei dem letztern zuweilen in ansehnlichem Maass vor, wenn es sich um Verarbeitung von grossen Massen handelt, und auch Stahlstangen von einigen Zollen im Durchmesser, welche vor einiger Zeit für eine grosse Brücke in den Verein. Staaten hergestellt worden waren, ergaben in einzelnen Fällen nur einen Bruchtheil der Festigkeit pro Flächeneinheit, wie nach dem Zerschneiden in kleine Stücke.

Während die innere Spannung in der Eisengiesserei seit Langem gebührend berücksichtigt worden ist, hat man erst in neuester Zeit untersucht, inwieweit Schmiedeeisen durch innere Spannungen in seiner Festigkeit geschädigt werden kann und wie sich dabei die verschiedenen Sorten verhalten. Thurston's Versuche haben in dieser Beziehung mehrere interessante Resultate ergeben. Es zeigte sich, dass alle Metalle mehr oder weniger die Gegenwart dieser Schwächungsursache zeigten, die härteren am meisten, die zähen und weichen am wenigsten. Dieselbe Metallsorte liess einen grössern oder geringern Grad innerer Spannung erkennen, je nach der Behandlung, der sie während oder nach ihrer Darstellung unterlegen hatte. Die härteren Schmiedeeisensorten nehmen eine grössere Spannung an, wenn sie dem Process unterworfen werden, welcher dem Härten des Stahles entspricht, und bei allen vermindert sich dieselbe durch Ausglühen. Die innere Spannung kann durch äussere Kräfte verändert werden und dieser Umstand ist von grösster Wichtigkeit für die Verwendung der Metalle zu Constructionszwecken. So fand Thurston, dass Schmiedeeisen oder Stahl, wenn sie längere Zeit unter Belastung bleiben, ein vermehrtes Widerstandsvermögen gegen weitere Formveränderung erhalten, und zwar, wie die Versuche klar erwiesen haben, in Folge des allmäligen Nachlassens der vorher vorhandenen

innern Spannung. Bei Körpern, die keine derartige Spannung besitzen, ist die Erscheinung nicht zu beobachten. Das Nachlassen tritt in Folge des (von Tresca sogenannten) „Fliessens“ der Theile auf, das sich am deutlichsten beim Pressen von Bleiröhren und weniger auffallend beim Schneiden und Walzen von Metallen zeigt. Umgekehrt lässt sich als wahrscheinlich voraussetzen, dass Metalle Kräften, die auf rasche Formveränderung und plötzlichen Bruch wirken, weniger widerstehen als langsam wirkenden. Die Versuche haben die Richtigkeit der Vermuthung bestätigt und bewiesen, dass unter plötzlichen Einwirkungen, wie denen von Stössen, häufig ein sehr ansehnlicher Verlust an Widerstandsfähigkeit eintritt. Diese Entdeckung ist schon früher von Kirkaldy gemacht worden, ohne, wie es scheint, viel Beachtung gefunden zu haben. Kurz gesagt können also ruhige Belastungen von Metallen mit grösserer Sicherheit ertragen werden, als man früher annahm, während für plötzlich auftretende („*live loads*“) das Gegentheil stattfindet. Plötzliche Formveränderungen scheinen innere Spannung rascher herbeizuführen, als diese nachlassen können, und so das Metall zu schwächen, während sehr langsame Aenderungen einen gewissen Grad von „Fliessen“ und Nachlassen der Spannung gestatten. Die Wirkung des Nachlassens der inneren Spannung von Metallen auf deren Festigkeit ist schon vor etwa 40 Jahren von Prof. Johnson bei seinen Versuchen über die Ursache von Kesselexplosionen beobachtet worden. Derselbe scheint aber die Ursache nicht vermuthet zu haben und bezeichnet die Erscheinung als „anormal“. Er brachte das Nachlassen der inneren Spannung durch „Wärmebelastung“ (*thermotension*), wie er es nannte, hervor, indem er das hoch erhitzte Metall belastete und dann unter Belastung abkühlen liess. Er fand dabei eine Festigkeitszunahme von ca. 15 Proc. für Salisbury-Eisen und 20 Proc. für einige Sorten Tredegar-Eisen. Vielleicht liegt hier die Erklärung für die eigenthümliche Erscheinung, dass Schmiedeeisen bei hoher Temperatur an Festigkeit gewinnen soll. Aus dem Gesagten ergiebt sich schliesslich, dass Schmiedeeisen, welches Stössen ausgesetzt ist, vorzugsweise rein und zähe sein muss, noch mehr aber Constructionen, die, wie Dampfkessel, fortwährenden Formveränderungen in Folge von Temperatur- und Druckänderungen ausgesetzt sind, aus dem allerbesten Eisen bestehen müssen.

Bottone[1]) giebt die Ergebnisse seiner Versuche über die Härte der Metalle.

Phosphorbronze[2]). In einer ausführlichen Arbeit hebt C. Künzel[3]) (in Blasewitz bei Dresden) die Vorzüge der Achsenlager von Phosphorbronze vor den bisher gewöhnlich angewendeten hervor. Er bemerkt u. A., dass bei der Wahl der Lagercompositionen die verschiedenen

1) Bottone, Americ. Chemist 1874 IV Nr. 11 p. 434.

2) Vergl. Jahresbericht 1871 p. 162; 1872 p. 190; 1873 p. 181. (Ueber das Auftreten der Phosphorbronze auf der Weltausstellung in Wien 1872 vergl. Dingl. Journ. CCXI p. 322 u. den Amtl. Bericht der deutschen Centralcommission, Braunschweig 1874 Bd. I p. 86.)

3) C. Künzel, Polyt. Centralbl. 1874 p. 1—7; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 72.

Eisenbahnverwaltungen verschiedene Zwecke verfolgen; manche Verwaltungen wollen wenig Lager und dagegen viel Achsen und Oel verbrauchen und verwenden daher Lager von z. B. 17—20 Proc. Zinn und 83—80 Proc. Kupfer, welche Legirung nach dem Verf. ganz entschieden zu hart ist und daher die Achsen angreift. Andere Bahnen verwenden, besonders für leichtere Wagenladungen, für ihre Lager Legirungen aus Blei mit mehr oder weniger Zusatz von Antimon, um allerdings die Achsen wenig abzunutzen, aber um so mehr Lagermetall und Oel zu verbrauchen; eine grosse Anzahl der Bahnverwaltungen in Deutschland hat aber einen Mittelweg in irgend welchem Weissmetalle gesucht, was, wenn gut zusammengesetzt, zwar ein Palliativ, jedenfalls aber im Gebrauch das theuerste und in Folge dessen ein unpraktisches Lagermetall sei. Die Legirungen aus Kupfer, Antimon und vorwiegendem Zinn, die sogenannten Weissmetalle, sind nach dem Verf. als schlechte Auskunftsmittel zu betrachten, ebensowohl wie die sogenannten Bleicompositionslager (Legirungen aus Blei und Antimon); denn es sei unmöglich, diesen Legirungen eine der im Lager drehenden Achse annähernde Härte zu geben, ohne sie brüchig zu machen. Wird ein Härtegrad verwendet, der eine grössere Abnutzung ausschliesst, so hitzen diese Art Lager stark und sind im höchsten Grade brüchig; bei nicht brüchigen Weissmetalllegirungen werden diese Art Lager in Folge der schnellen Abnutzung sehr theuer und widerstehen dem auf ihnen lastenden Drucke nicht, ohne sich zu deformiren.

Ein verführerischer Vortheil der Bleicompositions- und Weissmetalllager ist die Leichtigkeit, mit welcher sie ergänzt werden können; dieser wird aber durch die stärkere Abnutzung, den theuern Preis pro Kilometer Arbeitsleistung und durch das leichte Ausschmelzen bei Erhitzung der Achse aufgewogen. Letzterer Uebelstand ist bei der minutiösen Ueberwachung, die auf mehreren deutschen Bahnen herrscht, wohl weniger zu fürchten; da aber eine solche Ueberwachung nicht ohne Geldmittel herzustellen ist, ist sie mit in Betracht zu ziehen. Auf den englischen, belgischen, französischen und besonders auf den amerikanischen Bahnen sind Compositionslager aus Weissmetall und Bleicomposition von der Verwendung ausgeschlossen und dies mit gutem Grund; denn was würde aus einem Lager von Compositionsmetall, z. B. auf einer amerikanischen Bahn, werden, wo erstlich die Lager einen viel stärkern Druck als anderswo auszuhalten haben und wo die Wagen ohne jedwede Controle Tausende von Meilen auf Bahnstrecken irgend welcher beliebigen Eisenbahngesellschaft laufen, die nicht das geringste Interesse hat, dass ihr nicht gehörige Wagen gehörig unterhalten werden.

Nach des Verf.'s Meinung ist es vollkommen unmöglich, aus einer homogenen Legirung allen Anforderungen entsprechende, gute Lager darzustellen. Wenn z. B. die homogenen Bleicompositionslager bei geringerer Belastung wenig hitzen und die Achse bei geringerm Antimongehalte nicht angreifen, so sind sie doch stets bei Erhitzung dem leichten Ausschmelzen ausgesetzt und können für stärkere Belastungen ihrer leichten Zerdrückbarkeit wegen überhaupt nicht angewendet werden. Die Weissmetalllager ver-

halten sich ähnlich; bei hohem Antimon- oder Kupfergehalte sind sie zu spröde und hart und wenn sie auch nicht so hart sein sollten, um die Achse anzugreifen, so zerbrechen sie doch leicht unter starkem Druck und hitzen; bei niedrigem Antimon- und Kupfergehalte widerstehen die Weissmetalllager dem Drucke nicht, verändern ihre Form und nutzen sich schnell ab.

Die Rothgusslager, Legirungen aus Zinn und Kupfer in wechselnden Mengen, sind meist nicht homogen, mit Ausnahme der Legirung von 17—18 Poc. Zinn und 83—82 Proc. Kupfer, d. i. der constantesten Legirung aus Zinn und Kupfer, die sich aus allen Kupferzinnlegirungen mit irgend welchem niedrigern Zinngehalt als sogenannte Zinnflecken ausscheidet, wenn die Legirungen sich nach dem Gusse langsam abkühlen; alle übrigen Zinnkupferlegirungen, die für Lager verwendet werden, d. i. mit 12—17 Proc. Zinn auf 88—83 Proc. Kupfer, geben nicht homogene Lager, vorausgesetzt, dass man sie nicht in kalte gusseiserne Formen giesst, um eine momentane Erstarrung zu erlangen, was bei Lagerguss praktisch unmöglich und, wenn möglich, nicht zweckentsprechend ist. Diese Heterogenität der Rothgusslegirungen ist aber nach dem Verf. gefährlicher als die Homogenität, da sie ein Abschiefern der Lager beim Gebrauch und in Folge dessen eine schnellere Abnutzung zur Folge hat. Diese specifische Eigenschaft der Rothgusslager, zu schiefern, ist leicht theoretisch aus dem Verhalten der Zinnkupferlegirungen beim Erstarren erklärlich; denn bei diesen Legirungen erstarrt stets zuerst das weichere Metallgemisch (weil schwerer schmelzbar), eine Legirung von 7—10 Proc. Zinn und 93—90 Proc. Kupfer, und bildet das Skelett des Lagers; später erstarrt die sehr harte, spröde und höchst constante Zinnkupferlegirung aus 17—18 Proc. Zinn und 83—82 Proc. Kupfer und füllt die Poren des weichen Skelettes aus. Die letztere, harte Legirung wird beim Gebrauch unzureichend geschmierter Lager leicht losgerissen und die einzelnen Theilchen dieser harten, spröden Legirung reissen dann das weichere Metallgemisch, welches das Skelett des Lagers bildet, ab; bei hitzenden Rothgusslagern kann man dann stets das Bronzegemisch in Pulver- oder Plättchenform über der Achse austreten sehen.

Ein gutes, allen Zwecken entsprechendes Achsenlager darf nach dem Verf. nicht homogen sein, sondern es muss aus einem zähen Metall- oder Legirungs-Skelett bestehen, dessen Härte fast der Härte der Achse gleich ist und das irgend welchem praktisch möglichen Druck oder Stoss widersteht, ohne seine Form zu verändern; die Zwischenräume, die Poren des Skelettes, müssen mit einem möglichst weichen Metalle oder Metallgemische angefüllt sein. Je näher die Härte des Lagerskelettes der Härte der Achse liegt, je widerstandsfähiger gegen Druck oder Stoss dieses Skelett ist und je weicher das die Poren ausfüllende Metall oder Metallgemisch ist, desto besser ist das Achsenlager in jeder Beziehung. Die Darstellung solcher Achsenlager erfolgt durch Zusammenschmelzen zweier oder mehrerer Metalle von verschiedenen Schmelzpunkten und Härtegraden, und in solchen Proportionen, dass nothwendiger Weise durch die Abkühlung eine Trennung der Metalle in zwei Theile oder zwei verschiedene Legirungen von genau bestimmter Zusammensetzung erfolgen muss.

Als Beispiel für Lager aus zwei Metallen, die in diese Kategorie zu rechnen wären, führt der Verf. ein Gemisch von Gusseisen und Blei an, z. B. 85 Th. Eisen und 15 Th. Blei. Schmilzt man dieses Gemisch zusammen und giesst bei einer nur etwas höhern Temperatur als die Erstarrungstemperatur des Gusseisens in die Form aus, nachdem man kurz vor dem Ausgiessen das Gemenge gut umgerührt hat, so wird das Gusseisen in der Form zuerst erstarren und diese in allen Theilen lose, skelettartig ausfüllen, während das später erstarrende Blei die Zwischenräume dieses Eisenskeletts ausfüllt. Der Verf. hat versucht, solche Eisenbleilager darzustellen, und im Princip geht dies, aber selbst das weichste graue Eisen, welches er finden konnte, das grossblätterige graue oder vielmehr schwarze Gusseisen von Truria in Spanien, war noch zu hart und griff die Achsen mit der Zeit an; anderntheils widerstand dieses Bleieisengemisch einem bei Achsenlagern möglichen Stosse nicht, sondern zerbröckelte. In die Kategorie dieser nicht homogenen Achsenlager gehören auch die von der Potsdam-Magdeburger, Breslau-Schweidnitzer und der bergisch-märkischen Bahn angewendeten bleihaltigen Lager, nur ist bei diesen das Lagerskelett zu wenig zähe und zu weich, und folglich einer bedeutendern Abnutzung ausgesetzt als die Achsenlager aus Phosphorbronze, wie sie von G. Höper u. Co. in Iserlohn für Deutschland in den Handel gebracht worden sind und deren vorzügliche Eigenschaften bereits von verschiedenen deutschen Bahnen constatirt wurden. Sie bestehen aus einem durchgängig gleichmässigen Skelett aus der äusserst zähen Phosphorbronze, deren Härte je nach der Härte der Achse beliebig erhöht oder verringert werden kann; die Poren dieses Skeletts aus zähem und hartem Metall sind mit einer leichtflüssigen, sehr weichen Legirung aus Blei und Zinn ausgefüllt.

Ein solches Achsenlager aus Phosphorbronze ist daher auf seinem Spiegel, d. i. dem Theile des Lagers, in welchem sich die Achse dreht, als eine grosse Anzahl ganz kleiner Lager aus höchst weichem Metall zu betrachten, von denen jedes einzelne in einer Umhüllung eines äussert zähen Metalles liegt, das fast dieselbe Härte wie die Achse besitzt. Auf der abgedrehten polirten Spiegelfläche der Lager ist dieser Molekularzustand zwar nicht zu sehen, da das Mischungsverhältniss des harten und weichen Metalls immerhin noch ein sehr inniges ist und sein muss; betrachtet man aber die Bruchfläche eines solchen Phosphorbronzelagers mit der Loupe, so kann man sich leicht von der Wahrheit des eben Gesagten überzeugen. Einen andern praktischen Beweis hierfür liefert die Saigerung dieser Lager; erhitzt man dieselben bei gelindem Feuer bis zu schwacher Rothglut, so fliesst eine sehr weiche Legirung aus Zinn und Blei aus, während das Skelett des Lagers als harte, schwammartige Masse zurückbleibt.

Hierin liegt nun der grosse Vortheil der Phosphorbronze-Achsenlager; denn wenn einestheils die Achse, wenigstens theilweise, auf einem sehr weichen Metall läuft und so einer stärkern Erhitzung auch bei zeitweiligem Oelmangel vorgebeugt wird, so lässt anderntheils der härtere Bestandtheil des Lagers, sein Skelett, die Abnutzung des weichen Metalls nicht zu oder wenigstens nur erst dann, wenn das härtere Metall abgenutzt ist, und da

theiles und mithin des ganzen Lagers im Verhältniss zur Abnutzung anderer Lagercompositionen höchst unbedeutend.

Dass hierbei die Praxis die Theorie vollkommen bestätigt, sieht man aus nachfolgender Tabelle, die nur eine vergleichsweise giltige sein soll; denn es ist ersichtlich, da ein Achsenlager im höchsten Falle nur um $^1/_8$ seines ursprünglichen Gewichtes abgenutzt werden kann und dann zum Umguss gegeben werden muss, dass die sich leichter abnutzenden Lager in Wahrheit höher zu stehen kommen als in der Tabelle quanta zu berechnen sind. Bei der Berechnung des Preises der verschiedenen Legirungen wurden die Metallpreise vom 8. Dec. 1873 in London als Basis genommen:

Kupfer . . .	95 Pfd. Sterl. oder pro 1 Kilo	1,90 Mark
Zinn	125 „ „ „ „ „ „	2,50 „
Blei	23 „ „ „ „ „ „	0,48 „
Antimon . .	57 „ „ „ „ „ „	1,14 „

Der angeführte Preis für Phosphorbronzelager ist ein Mittelpreis der Fabrik von G. Höper u. Co. in Iserlohn,

Bezeichnung der Lager	Zusammensetzung in 100 Theilen Legirung	Kosten pro 100 Kilo Lager, die Schmelzkosten und den Metallverlust zu 60 Mark pro 100 Kilo angenommen Mark	1 Kilo Lagermetall macht Kilometer	Abnutzung pro 1000 Kilom. und vier Lager Grm.	Kosten an Lagermetall pro 1000 Kilom. u. pro Waggon mit vier Lagern Pfennige	Bahnverwaltung, die den Versuch anstellte
Rothguss	83 Kupfer 17 Zinn	260,2	90390	11,6	3,02	Oesterreichische Staatsbahn
desgl.	82 „ 18 „	260,8	99900	10,1	2,60	Grand-Central Belge
Rothguss bei Bremswagen .	82 „ 18 „	260,8	9134	109,48	28,44	„ „ „
Weissmetall	3 „ 90 „ 7 Antimon	298,68	78280	14,64	3,95	Oesterreichische Staatsbahn
desgl.	5 Kupfer, 85 Zinn, 10 Antimon	293,4	88145	11,35	3,31	Niederschlesisch - märkische Bahn
Bleicomposition	84 Blei 16 Antimon	118,56	81280	12,3	1,45	Oesterreichische Staatsbahn
Phosphorbronze	—	350	429200	2,33	0,81	Grand-Central Belge
Phosphorbronze bei Bremswagen	—	350	107410	9,31	3,25	„ „ „

der je nach der Grösse der Bestellung und der Schwierigkeit der Gussstücke variirt.

Dass so wenig genaue Daten über die Abnutzung von Lagermetallen existiren, liegt in der Schwierigkeit der praktischen Durchführung der Versuche; ist auch, wie nicht immer, der beste Wille der Beamten, die den Versuch zu leiten haben, vorhanden, so ist doch eine genaue Controle der Wagen, die Versuchsachsenlager tragen, schwer möglich, wenn die betreffenden Waggons nicht auf kürzeren Bahnstrecken laufen, wo sie fortwährend unter einer genauern Controle bleiben können. Es sollte daher jede grössere Bahnverwaltung eine einfache Maschine besitzen, wie sie z. B. in den Vereinigten Staaten angewendet wird, um Lagermetalle und Schmiermittel auf ihren praktischen Werth zu prüfen; die Resultate sind damit schneller zu erlangen und sind sicherer und vielseitiger, als wenn man sich einiger Versuchswaggons bedient, deren genaue Controle eben schwierig bleiben muss. Die Versuchsmaschine besteht einfach aus einer Achse, die in der Reparaturwerkstatt an eine stehende Maschine in der Art gekuppelt wird, dass man ihre Geschwindigkeit beliebig verändern kann. Diese Achse ruht auf 2, 4, 6 oder mehreren Lagern von gleicher Grösse aus zu untersuchenden Metallen; von oben wird auf die Achse ein Druck ausgeübt, der mittelst eines Hebels beliebig verändert werden kann.

Ein anderer Umstand ist noch in Betracht zu ziehen, wenn man die verschiedenartigen Urtheile über ein und dasselbe Schmiermittel oder ein und dieselbe Lagercomposition hört. Man giebt meist viel zu wenig auf die genaue chemische und molekulare Zusammensetzung der Lager; hat z. B. eine Bahnverwaltung gehört, dass eine oder die andere Lagercomposition günstig gefunden wurde, so sucht sie diese selbst zu giessen oder giessen zu lassen, ohne zu wissen, wie der Guss ausgeführt werden muss, und da die Gussbedingungen fast bei jeder Legirung andere sein müssen, erhält man leicht, auch bei richtiger procentischer Zusammensetzung, ein schlechtes Produkt, weil die Structur des Gussstückes nicht die richtige ist; oder die Bahnverwaltung schreibt einem Giesser oder einer Waggonfabrik vor, Lager von einer bestimmten Qualität darzustellen und zu verwenden; die Giesser aber, oft aus Mangel an wissenschaftlicher Bildung, oft aus Gewinnsucht, verwenden irgend welche Composition anstatt der vorgeschriebenen und dadurch muss man natürlich widersprechende Resultate erhalten. So hat der Verf. z. B. einmal in Belgien Gelegenheit gehabt, zu constatiren, dass ein Waggonfabrikant, dem vorgeschrieben war, die Waggons mit Lagern aus 16 Proc. Zinn und 84 Proc. Kupfer zu versehen, es für gut befunden hatte, die 16 Proc. Zinn durch 6 Proc. Zinn und 10 Proc. Zink zu ersetzen, was ganz natürlich ein ganz verschiedenes Resultat im Vergleich mit der vorgeschriebenen Legirung gegeben haben würde.

G. Semrad und J. Sterbenz[1]) machen Mittheilungen über die

---

1) G. Semrad und J. Sterbenz, Officieller österreich. Ausstellungsbericht (Ueber allgem. Bewaffnung u. Artilleriewesen p. 94), Wien 1874. (Daraus in Deutsche Industriezeit. 1874 p. 323.)

Anwendungen der **Phosphorbronze**. C. **Künzel** und **Montefiore-Lévy** fanden bekanntlich vor 5 Jahren, dass die Festigkeit, Zähigkeit und Elasticität der gewöhnlichen Bronze, sowie ihre Härte, Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einwirkungen etc., bedeutend gesteigert werde durch einen kleinen Zusatz von Phosphor (wohl in Form von Phosphorkupfer), der nach der Annahme der Erfinder — welche auch z. B. durch die Analyse von C. **Bender**[1]), der 0,67 Proc. Phosphor fand, bestätigt zu werden scheint — direct von der Bronze und zwar als Phosphorzinn aufgenommen wird, nach anderer Ansicht dagegen nur die Bildung von Oxyden beim Schmelzen der Bronze unschädlich macht, so dass die Genannten die Phosphorbronze einfach als „eine mehr oder weniger oxydfreie Legirung von Kupfer und Zinn" bezeichnen. Diese Phosphorbronze, die in Deutschland von G. **Höper** u. **Co.** in Iserlohn fabricirt wird, hat bereits zu vielfachen Zwecken Verwendung gefunden, so zu Geschützen, Patronenhülsen, Gewehrschlüssen und Gewehrläufen, Getrieben, welche heftigen Stössen ausgesetzt sind, wie bei Walzwerken und den Drehwerken von Thurmpanzerschiffen, Zapfenlagern, Hohofenformen, Wasserschieberspindeln etc. In dem Lütticher Ingenieurverein hielt nun kürzlich A. **Polain** einen Vortrag über Phosphorbronze und deren Verwendung, aus dem wir zur Ergänzung unserer vielfachen früheren Mittheilungen u. A. entnehmen, dass bei vergleichenden Versuchen mit Geschützen aus Phosphorbronze und gewöhnlicher Bronze in Belgien, Frankreich und Preussen, über welche **Polain** eingehend berichtet, die ersteren durchgängig wesentlich bessere Resultate gegeben haben als die letzteren; hierdurch würden also die früheren auch von uns gegebenen Mittheilungen berichtigt, wonach bei den Versuchen sowohl in Preussen wie in Frankreich die Geschütze aus Phosphorbronze keine wesentlichen Vorzüge gezeigt hätten. Weiter finden wir die Angaben, dass die Patronenhülsen aus der neuen Legirung sich in Belgien sehr gut bewährt haben, ebenso die auf Walzwerken in Belgien mehrfach angewendeten Getriebe und Lager aus derselben; auf dem Walzwerk in Thy-le-Chateau sei jetzt auch die Transmissionswelle zwischen Motor und Walzenstrasse aus Phosphorbronze hergestellt worden. Nach Versuchen auf der belgischen Grand-Centralbahn nützen sich Achsenlager, die aus einer besondern Art Phosphorbronze, dem sogenannten „Montefiore-Metall", hergestellt sind, um das Fünffache weniger ab als solche aus gewöhnlicher Bronze mit 16—18 Proc. Zinn und greifen die Achsen durchaus nicht an. In Deutschland werden diese Lager von sehr vielen Eisenbahnen verwendet, unter Anderm von der bergisch-märkischen, ebenso auch in Belgien von mehreren grossen Industriellen und Eisenbahnen. Sehr gut geeignet ist die Bronze auch für Pumpen aller Art und besonders für hydraulische Pressen. **Merryweather** in London hat sie vielfach mit Vortheil bei Dampfmaschinen, **Mac Kean** u. **Co.** haben sie bei ihren im Gotthardtunnel benutzten Bohrmaschinen angewendet. Für Dampfkolbenliderung bietet die Legirung den Vortheil, dass sie sehr elastisch ist und auf Gusseisen nur geringe Reibung giebt; auf den Werken der Vieille

---

1) Jahresbericht 1871 p. 163.

Montagne wird sie dazu schon seit Langem benutzt. Bleche und Nägel aus derselben haben sich bei Schiffsbeschlägen sehr gut bewährt; die Phosphorbronze widersteht dem Seewasser bei Weitem besser als Kupfer. Nach vergleichenden Versuchen in Blankenberghe verlor englisches Kupfer erster Qualität bei halbjährigem Liegen in Seewasser 3,058 Proc., Phosphorbronze dagegen in gleicher Zeit nur 1,158 Proc. — Aus Lüttich sind auch nach Deutschland Dampfschiffsschrauben aus Phosphorbronze und nach England Geräthe für mehrere Pulverfabriken geliefert worden. In den Werken von Gebr. Siemens sind mehrfach Förderseile für Gruben aus Phosphorbronze hergestellt worden, drei darunter für England, eines für Haniel, Huyssen u. Co. in Ruhrort. Das Material eignet sich für diesen Zweck sehr gut, weil seine Zugfestigkeit bedeutend grösser ist als die von Stahldraht, weil es durch wiederholte Stösse nicht krystallinisch und brüchig wird und endlich weil es den sauren Grubenwässern sehr gut widersteht; allerdings ist ein Seil von Phosphorbronze in der Anschaffung weit theurer als ein gewöhnliches, aber es behält auch, wenn es als unbrauchbar abgelegt werden muss, immer noch einen Werth, der mindestens $^2/_3$ von dem der ursprünglichen Legirung beträgt. In Amerika wird die Phosphorbronze auch zu Telegraphendrähten verwendet; sie bietet hierbei den Vortheil, dass wegen ihrer grossen Zugfähigkeit die Pfähle weit auseinander gestellt werden können. Durch Verordnung vom 30. Dec. 1872 ist die Phosphorbronze als Material für die Schnallen am Sattelzeug der belgischen Cavallerie eingeführt. Die Phosphorbronze zeichnet sich dadurch aus, dass sie sich besser als irgend ein anderes Metall mit Platin überziehen lässt. Das Platiniren hat man für Revolver, Scheeren und Zangen für Laboratorien, Kunstgegenstände etc. bereits in Anwendung gebracht, aber Eisen und Stahl muss, um den Platinüberzug anzunehmen, erst verkupfert werden, und auch dann lässt die Solidität des Ueberzuges noch viel zu wünschen. Für das Verplatiniren von Phosphorbronze kann man eine der folgenden Methoden anwenden, deren erste einen starken Platinniederschlag giebt, aber dem zu überziehenden Stücke die Politur nimmt, während die zweite, welche von C. Künzel herrührt, die Politur ganz unverändert lässt. Zu berücksichtigen ist, dass auf den zu überziehenden Gegenständen keine Spur von Fettigkeit vorhanden sein darf; in beiden Fällen genügen übrigens 2 Bunsen'sche Elemente. Bei der ersten Methode löst man 10 Grm. Platin in Königswasser, dampft zur Syrupconsistenz ab, setzt 2 Liter Wasser und dann 2 Grm. phosphorsaures Ammoniak zu, wodurch ein gelber Niederschlag von phosphorsaurem Platin-Ammoniak entsteht. Weiter setzt man 500 Grm. phosphorsaures Natron zu, erhitzt — ohne aber sieden zu lassen, damit das Platin nicht niederfällt —, bis die Lösung sauer reagirt und der ganze Niederschlag wieder gelöst ist. Bei der zweiten Methode löst man 10 Grm. Platin in Königswasser (2 Mol. Salzsäure auf 1 Mol. Salpetersäure), dampft zur Syrupconsistenz ab, setzt 2—3 Liter Wasser hinzu und dann 20 Grm. Aetznatron und 40 Grm. Oxalsäure zu und erhitzt 5—6 Stunden lang auf 60—80° C. Die Lösung wird dabei unter Gasentwickelung hellgelb, der Niederschlag löst sich fast vollständig. Dann setzt man etwa 70—80 Grm. oder so viel

Natron zu, dass eine deutlich alkalische Reaktion vorhanden ist, und filtrirt die Lösung, die kalt angewendet wird.

Ueber die Verwendung der Bronze zu kunstgewerblichen Objekten und zu Münzen hielt S. Elster[1]) (in Berlin) einen Vortrag, aus welchem wir Nachstehendes entnehmen. Die Bronzen der Zinkgruppe zeigen im Allgemeinen nach der Behandlung mit einem schwachen Oxydationsmittel einen grünlichen Farbenton, während die Bronzen der Zinngruppe sich bräunlich oxydiren. Mit dem Gehalte an Zinn nimmt die Härte, der Glanz und die Festigkeit der Patina zu; ein möglichst hoher Zinngehalt muss daher angestrebt werden, während das Zink, sowie auch Eisen, Wolfram, Aluminium und Phosphor nur als Mittel, eine möglichst innige Mischung zu erhalten, angesehen werden dürfen. Durch den Zusatz von $^1/_2$ Proc. Phosphor kann bei der Geschützbronze eine innigere Mischung des Kupfers und Zinns erreicht werden, die jedoch für die Oxydation weniger Widerstand bietet und daher für die Statuenbronze nicht empfohlen werden kann. Das Blei macht die Bronze leichtflüssiger und dichter, besitzt jedoch eine grosse Neigung, sich in Verbindung mit Kupfer an der Oberfläche auszuscheiden, daher ein grösserer Gehalt als 3 Proc. bei der Statuenbronze zu vermeiden ist. Eigenthümlich ist der Einfluss des Eisens. Eine nach der Analyse Philipp's aus 92 Th. Kupfer und 8 Th. Eisen bestehende Legirung zeichnete sich durch ungemeine Härte aus und war kaum noch zu bearbeiten. In kleinen Mengen der Bronze zugesetzt, verleiht das Eisen derselben eine eigenthümlich blasse Tonung; es war dieser Einfluss des Eisens nach der Angabe des Plinius schon den alten Künstlern bekannt und wurde von denselben zur Darstellung der Todesblässe benützt. Die Bronzen, welche wenig Zinn, dagegen bis 10 Proc. Zink enthalten, wie das Monument Friedrich des Grossen, geben eine unansehnliche stumpfe Oxydation; dagegen zeigen die Bronzen mit 5 Proc. Zinn und 5 Proc. Zink (Keller'sche Bronzen, Blücherstatue, dänische Kupfermünzen) schon eine entschieden festere Patinabildung. Als Normalbronze bezeichnete der Vortragende eine Legirung aus $86^2/_3$ Th. Kupfer, $6^2/_3$ Th. Zinn, $3^1/_3$ Th. Blei und $3^1/_3$ Th. Zink, welche Homogenität mit Zähigkeit und Festigkeit bei sehr geringer Oxydirbarkeit vereinigt. Aus dieser Bronze war ein Normal-Meterstab für die Wiener Ausstellung gefertigt und dieselbe entspricht den Bronzen der pompejanischen Geräthe. An verschiedenen Proben wies der Vortragende alsdann nach, wie diese Bronze veredelt wird, wenn der Bleigehalt durch Wolfram, Nickel und Aluminium ersetzt wird, und zeigte zugleich den Einfluss eines steigenden Zinngehaltes für Medaillen, welche dadurch härter werden. Jene Metalle machen die Legirung homogener, den Bruch feinkörniger und erhöhen den Widerstand gegen Bruch und Verbiegung. Zu dieser Gruppe mit 5 Proc. Zinngehalt gehören ferner die japanesischen Bronzen, namentlich die Metallspiegel, welche dadurch interessant sind, dass sie im reflectirten Lichte die graphischen Erhöhungen der Rückseite wieder-

---

1) S. Elster, Industrieblätter 1873 Nr. 51 p. 217; Dingl. Journ. CCXII p. 156.

geben. Dieselben weichen jedoch durch ihren grossen Bleigehalt ab, der in einem solchen Spiegel von Philipp zu 12 Proc. gefunden wurde. Ferner gehört hierher die Gruppe der Bronzemünzen, unter denen sich die dänischen Münzen durch einen helleren Farbenton auszeichnen, der auch für die deutschen Münzen, jedoch bei geringerer Oxydirbarkeit, wünschenswerth ist. Eine gleichgefärbte, in der Erscheinung gleich weit vom Golde wie vom Silber abstehende, prägbare, jedoch wetterbeständigere Bronze entsteht, wenn das Zink ganz oder theilweise durch Nickel und Wolfram ersetzt wird. Die gegenwärtigen Nickelmünzen nach belgischem System entsprechen diesen Anforderungen nicht. Besser sind die amerikanischen Münzen, in denen der Nickelgehalt auf die Hälfte ermässigt ist und der hellrothe Farbenton der Bronze gewahrt bleibt. Das Münzgesetz lässt absichtlich freien Spielraum für die Mischungsverhältnisse der Bronzemünzen. Auch für die Goldmünzen ist das Zuschlagsmetall, welches dem Golde Zähigkeit und geringe Abnützung zu geben vermag, noch nicht gesetzlich festgestellt, während im Handel, z. B. für goldene Uhren, diese Frage längst zu Gunsten der Aluminiumbronze entschieden ist. Den Schluss des Vortrages bildete die Besprechung der Mittel, welche man anwendet, um die Bronzen künstlich zu färben. Solche Mittel sind das mechanische Auftragen fein zertheilten Goldes, sowie Vergoldung, Versilberung und Vernickelung und Bildung von Schwefelkupfer durch Anwendung von Schwefelkalium, Schlippe'schem Salz oder Schwefelarsen-Schwefelnatrium. Japanesische Bronzen scheinen ausserdem noch mit Zinnober gefärbt zu sein und werden mit einem unvergleichlich schönen Lack überzogen.

H. Morin[1]) untersuchte, wie er in der Pariser Akademie mittheilte, eine Anzahl chinesischer und japanesischer Bronzen, welche sich durch ihre schöne mattschwarze Patina auszeichneten. Da weder japanesischer Lack auf den Bronzen nachzuweisen war, noch die mit der Bronze fest zusammenhängende Patina von einer Färbung durch Schwefel herrührte, so erschien es als wahrscheinlich, dass die Zusammensetzung der Bronze auf die Entstehung der Patina von Einfluss gewesen sei, und diese Vermuthung wird durch die folgenden Analysen der erwähnten 7 Bronzen bestätigt:

	I.					II.	
	1	2	3	4	5	6	7
Zinn	4,36	2,64	3,27	3,23	5,52	7,27	6,02
Kupfer	82,72	82,90	81,30	83,09	72,09	72,32	71,46
Blei	9,20	10,47	11,05	11,50	20,31	14,59	16,34
Gold	—	Spuren	—	—	—	—	—
Eisen	9,55	0,64	0,67	0,22	1,73	0,28	0,25
Nickel	—	Spuren	—	—	—	—	—
Zink	1,86	2,74	3,27	0,50	0,67	6,00	5,94
Arsen	Spuren	0,25	Spuren	0,25	Spuren	Spuren	Spuren
Schwefel	Spuren	—	—	Spuren	Spuren	—	—
	99,39	99,63	99,56	98,79	100,32	100,46	100,01

1) Morin, Compt. rend. LXXVIII p. 811; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 11 p. 519; Chemic. News 1874 XXIX Nr. 755 p. 217; Polyt. Centralbl. 1874 p. 530; Chem. Centralbl. 1874 p. 292; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 235.

Die Bronzen der ersten Gruppe (Nr. 1—5) enthalten viel mehr Blei, als die gewöhnlichen Kunstbronzen und andererseits hat die Erfahrung gezeigt, dass der Bleigehalt genau mit der Intensität der Patina zunimmt. Man gelangt also zu dem Schluss, dass die dunkle Patina der untersuchten Bronzen der eigenthümlichen Zusammensetzung dieser Bronzen ihre Entstehung verdankt. Die Bronzen der zweiten Gruppe (Nr. 6 und 7) unterscheiden sich durch einen grössern Gehalt an Zinn und besonders an Zink; aber das Zink scheint hier schon die Gegenwart des Bleies aufzuwiegen.

Morin suchte diese chinesischen Legirungen nachzubilden und wendete zu diesem Zwecke folgende 2 Mischungen an:

	I.	II.
Zinn	5,5	5
Kupfer	72,5	83
Blei	20,0	10
Eisen	1,5	—
Zink	0,5	2
	100	100

Von diesen beiden Mischungen bietet die *erste*, welche selten angetroffen wurde, wenig Interesse dar; sie bildet eine Legirung von ausnehmend schwieriger Anwendung und hat, ohne in Bezug auf die Patina bessere Resultate zu geben, den Uebelstand, Gegenstände zu liefern, die sehr leicht zerbrechen. Die *zweite* Mischung liefert dagegen Resultate, welche Beachtung verdienen. Schmilzt man dieselbe in geeigneter Weise, so erhält man eine Legirung, die in allen Punkten der chinesischen Bronze ähnlich ist. Sie zeigt denselben ziemlich feinkörnigen Bruch von grauer Farbe und denselben Glanz, und wenn man sie in einer Muffel erhitzt, so nimmt sie ebenso wie die chinesische Bronze, in kurzer Zeit jene matte schwarze Patina an, welche man auf den modernen Kunstbronzen auf diese Weise nicht erhalten kann, indem diese sich dabei abschuppen. Sie lässt sich, ebenso wie die chinesische Bronze, sowohl auf der Drehbank als mit dem Meisel leicht bearbeiten; aber man muss, um gute Güsse zu erhalten, die Gegenstände sehr dünn giessen, wie die Chinesen es machen und ausserdem muss der Giesser sorgfältig die Temperatur beachten. Zu heiss gegossen, bietet diese Bronze dieselben Uebelstände dar, als wenn sie zur Anfertigung dicker Gegenstände verwendet wird; während des Erkaltens tritt in der Form eine Art Saigerung ein und das Gussstück geht mit zahlreichen Pünktchen einer weissen Legirung bespickt aus derselben hervor. Eine solche schwache Saigerung tritt auch ein, wenn man diese Bronze in einer Muffel wieder erhitzt, und diese Saigerung, auf welche zugleich eine Oxydation folgt, giebt dabei zur Bildung einer fest anhaftenden dunklen Patina Anlass. Die geringe Beständigkeit der Legirungen von Kupfer und Blei macht die Gusszapfen dieser Bronze schwierig verwendbar und ausserdem erscheint die Anwendung derselben in den Künsten auch wegen ihrer brüchigen Beschaffenheit als wenig praktisch. Man darf aber nicht aus der Acht lassen, dass sie leicht gewisse Effecte der Patina zu erzielen gestattet, welche man von den gewöhnlichen Bronzen besserer Qualität nicht verlangen kann.

C. Himly[1]) (in Kiel) fand bei der Analyse der Legirung eines in der Kirche zu Hemmingstaedt (in Holstein?) befindlichen sehr alten Taufbeckens

Kupfer	76,43
Zinn	25,50
Blei	2,05
Eisen	0,02
Arsen	Spur
	100,00

Eine silberähnliche Legirung will Pirsch-Baudoin[2]) (in Paris) herstellen aus

71	Theilen	Kupfer
16,5	„	Nickel
1,75	„	Kobalt
2,5	„	Zinn
1,25	„	Eisen
7	„	Zink

Auch kann etwas Aluminium, etwa $1^1/_2$ Proc. zugesetzt werden. Zur Darstellung wird zuerst das Nickel mit der gleichen Menge Kupfer und Zink im Verhältniss von $^6/_{10}$ des Kupfers zusammengeschmolzen; diese Legirung wird dann mit dem Eisen, dem übrigen Kupfer, dem Kobalt (in Form von Kobaltoxyd) und Holzkohle in einem Graphittiegel unter einer Decke von Holzkohle bei starker Hitze geschmolzen. Die geschmolzene Masse lässt man abkühlen und setzt dann das Zink, mit Kupfer legirt, zu, sobald die Temperatur gerade zu seiner Schmelzung genügt. Darauf wird der Tiegel vom Feuer genommen, der Inhalt mit einem Holzstab umgerührt, das Zinn, in Papier gewickelt, zugesetzt, die Masse nochmals umgerührt und dann ausgegossen. Beim Schmelzen verflüchtigt sich eine grosse Menge Zink, so dass nur wenig in der fertigen Legirung zurückbleibt.

Eine an der Luft unveränderliche Legirung von gelbrother Farbe, die sich leicht bearbeiten lässt und zu ordinären Schmucksachen, Kunstobjekten, Achsenlagern etc. Anwendung finden kann, liess sich Jacobi[3]) (in England) patentiren. Sie besteht aus

Kupfer	70 — 73	Proc.
Zinn	9 — 11	„
Blei	15 — 20	„
Zink	0,5—1,0	„

Mit Polysulfureten, Chlorarsen oder Chlorantimon behandelt, lässt sich diese Legirung schwarz brüniren und dann poliren.

1) C. Himly, Chronik der Kieler Universität 1873. (Eingelaufen den 20. Juni 1874.)
2) Pirsch-Baudoin, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 88.
3) Jacobi, Bullet. de la soc. chim. 1873 XX 8 et 9 p. 426; 1874 XXI 8 p. 382; Chemic. News 1874 XXX Nr. 762 p. 10.

Lutecin oder Parisermetall nennen Le Mat, Picard und Bloch[1]) folgende Legirung:

Kupfer	800
Nickel	160
Zinn	20
Kobalt	10
Eisen	5
Zink	5
	1000

Ausser Wolframstahl[2]) stellt E. W. L. Biermann[3]) (in Hannover) auch Wolframkupfer dar, das bei 10 Proc. Wolframgehalt zu Achsenlagern sich sehr gut eigne. Es verbände Härte und Elasticität mit Zähigkeit und dürfte auch zu Telegraphendraht anwendbar sein.

A. Riche[4]) stellte Untersuchungen an über das Härten und Nachlassen der Bronze für Blasinstrumente und der zinnreichen Bronzen für Tamtams etc.

Verzinken von Messing etc. Um Messing und Kupfer ohne Mitanwendung einer galvanischen Batterie mit einer spiegelglänzenden Schicht Zink zu bekleiden, hatte R. Böttger[5]) (in Frankfurt a/M.) bereits eine concentrirte Salmiaksolution angewendet, in welcher bei Siedehitze die zu verzinkenden Gegenstände im Contact mit granulirtem Zink einige Zeit behandelt wurden. Es zeigte sich jedoch, dass man den Zweck weit schneller und vollkommener erreicht, wenn man sich statt der Salmiaksolution einer stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit bedient, wozu sich eine Auflösung von Zinkoxyd-Kali oder Zinkoxyd-Natron weit besser als eine Salmiaklösung eignet. Eine solche Lösung erhält man, indem man sogenanntes Zinkgrau oder Zinkstaub in grossem Ueberschuss mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali oder Aetznatron einige Zeit in der Siedehitze behandelt und dann die zu verzinkenden Gegenstände in die siedende Flüssigkeit eintaucht; in wenig Minuten schon werden bei fortgesetztem Erhitzen diese Gegenstände durch eine spiegelglänzende Schicht Zink überzogen.

F. Schmetzer[6]) bespricht die Vorzüge und Nachtheile der Bleiröhren mit Zinnfutter. Er glaubt, dass Wässer, welche merkliche Mengen Blei aufzulösen vermögen, so wenig häufig seien, dass wohl 90 Proc. aller Wasserwerke die gewöhnlichen Bleirohre zu Hausleitungen verwenden, ohne dass die Gesundheitsschädlichkeit dieser Leitungen zweifellos erwiesen

---

1) Le Mat, Picard und Bloch, Monit. scientif. 1874 p. 218; Bullet. de la soc. chim. 1873 XX 8 u. 9 p. 426; Chemic. News 1874 XXIX Nr. 757 p. 243.

2) D. Jahresbericht p. 72 u. 84.

3) E. W. L. Biermann, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 Nr. 29; P. C. 1874 p. 985.

4) A. Riche, Ann. de chim. et de phys. 1874 (4) XXX p. 351; Dingl. Journ. CCXIII p. 342, 350.

5) R. Böttger, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 336.

6) F. Schmetzer, Deutsche Bauzeitung 1873 p. 161; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 266.

wäre. Weiter hält Schmetzer den Preis der Mantelrohre in mehreren Veröffentlichungen insofern für unrichtig dargestellt, als die Gewichte der zum Vergleiche herangezogenen Bleirohre im Allgemeinen viel zu hoch gegriffen werden.

Mantelrohre von den Durchmessern	13	20	25	30 Millim.
mit dem Gewicht pro laufenden Meter . . .	1,25	2,25	2,75	3,25 Kilo
werden gegenüber gestellt Bleirohren mit gleichen Durchmessern und den Gewichten von	3,00	4,50	5,00	7,00 „
Die schwersten unter den von 34 deutschen Wasserwerken vorgeschriebenen Bleirohren wiegen allerdings	2,75	4,50	6,75	— „
die gewöhnlich verwendeten und namentlich das Berliner Fabrikat indess nur	2,25	3,19	3,75	5,08 „

Um nun einen richtigen Vergleich der Preise zu erhalten, hat Schmetzer eine Tabelle aufgestellt, welcher folgende Annahmen zu Grunde liegen:

Die absolute Festigkeit des Zinns	333	Kilo pro Quadratcentim.
„ „ „ „ Bleies	128	„ „ „
Das spec. Gewicht des Zinns .	7,29	„ „ „
„ „ „ „ Bleies .	11,35	„ „ „

Der Preis des Mantelrohres pro Centner ist nahezu doppelt so hoch angesetzt, wie der des Bleirohres, was etwa der Wirklichkeit entspricht.

Vergleichstabelle.

Lichter Durchmesser des Rohres	13	20	25	30 Millim.
Gewicht des üblichen Mantelrohres pro Meter .	1,25	2,25	2,75	3,25 Kilo
„ „ Bleirohres von gleicher Festigkeit	1,91	3,22	3,78	4,57 „
Mantelrohr ist theurer als Bleirohr	30	40	45	42 Proc.

Die Tabelle ist das Resultat einer theoretischen Berechnung; um indess zu untersuchen, ob die gemachten Annahmen auch mit Rücksicht auf die Fabrikation des Rohres zulässig seien, wurde eine grössere Anzahl Bleirohre mit hydraulischem Druck probirt. Es ergab sich, dass dieselben bei den oben angeführten, in Berlin üblichen Gewichten einen Druck von 40, 50 und selbst noch mehr Atmosphären aushielten (die kleinen am meisten), wie es auch der Rechnung entspricht. Die in der Tabelle berechneten Bleirohre sind aber meist noch etwas stärker als die probirten und werden dieselben daher um so sicherer 40 Atmosphären Druck aushalten können, so gut wie dies bei den Mantelrohren der Fall war. Schmetzer kommt somit zu dem Resultat, dass Mantelrohre aus sanitären Rücksichten zuweilen den Vorzug vor Bleirohr verdienen mögen, dass sie bis jetzt aber um 40 Proc. theurer sind als die letzteren. Ein den Preis der Mantelrohre noch mehr steigernder Umstand ist der, dass der beim Legen der Rohre sich ergebende Abfall zusammengeschmolzen eine harte Legirung liefert, die in Mengen kaum den Werth des Weichbleies hat. Dasselbe gilt beim Herausnehmen alter Rohre, während alte Bleirohre und Abfälle von solchen noch ca. $^7/_8$ des Werthes

neuer Rohre haben. Endlich mag nicht unerwähnt bleiben, dass Mantelrohre — vielleicht in Folge eines electro-chemischen Processes — bei losgelöster Zinnplattirung manchmal unglaublich rasch corrodirt werden sollen, welche Behauptung Schmetzer indess nicht gerade vertreten will und soviel wir wissen, kommen auch thatsächlich bei Zinnbleirohren, die nach den neuesten Methoden dargestellt sind, Loslösungen des Zinnfutters wohl kaum vor. Die zuweilen gemachte Erfahrung, dass Bleirohre schon bei einem viel geringern Druck als dem oben erwähnten aufreissen, ist gewöhnlich darin begründet, dass dieselben excentrisch sind, oder andere Fabrikationsfehler haben, während andererseits nicht in Abrede zu stellen ist, dass die Mantelrohre, und unter diesen namentlich diejenigen von Kessler u. Sohn in Bernburg, tadellos und mit überall gleicher Wandstärke hergestellt werden.

Ueber den Schmelzpunkt leichtflüssiger Legirungen stellte R. Grehm[1]) Versuche an. Das übliche Verfahren zur Bestimmung des Schmelzpunktes von leichtflüssigen Bleizinnlegirungen, wonach man dieselben in einem Glasröhrchen in einem Oelbad oder dergl. allmälig erhitzt, giebt keine genauen Resultate und zwar weil die Legirung sich oberflächlich mit einer schwerer schmelzbaren Oxydschicht bedeckt, welche die Beobachtung erschwert. Auch wenn das Glasröhrchen zugeschmolzen wird, sind noch Beobachtungsfehler möglich und zwar weil vor dem vollständigen Schmelzen die Legirung erweicht, teigartig wird; die Theilchen haften am Glas an und vereinigen sich erst bei höherer Temperatur zu einer flüssigen Säule. Für einzelne Fälle, wie namentlich für Legirungen, die zu Sicherheitsapparaten an Dampfkesseln verwendet werden sollen, ist die Kenntniss sowohl der Erweichungs- wie der Schmelztemperatur von Interesse und diese lässt sich nach Grehm leicht in folgender Weise erreichen. Man zieht die Legirung, wenn thunlich, zu einem starken Draht aus, oder stellt sich eine dünne Platte daraus her und schneidet schmale Streifen daraus; zwei Drähte oder Streifen werden dann, nachdem sie abgebeizt sind, ringförmig zusammengebogen und der eine an einem Haken von Eisendraht aufgehängt, der zweite in den ersten hineingesteckt, dann bringt man beide in ein Oel- oder Paraffinbad, das erwärmt wird. Erweichen die Ringe, so verlängern sie sich zu Ellipsenform und schliesslich zu einem verticalen Streifen; erst wenn der Schmelzpunkt erreicht ist, fallen sie auf den Boden des Gefässes. So sind die Temperaturen für folgende Legirungen bestimmt worden:

Legirung		Erweichungspunkt	Schmelzpunkt
Zinn	Blei	Grad C.	Grad C.
2 Th.	2 Th.	185	189
2 „	6 „	189	194—195
2 „	7 „	192	198
2 „	8 „	202	208—210

1) R. Grehm, Monit. scientif. 1874 p. 234; Polyt. Centralbl. 1874 p. 923; Deutsche Industriezeit 1874 p. 235.

Galvanotechnik.

Einem von H. Meidinger [1]) (in Karlsruhe) für den amtlichen deutschen Ausstellungsbericht mitgetheilten Aufsatze über die Galvanotechnik auf der Wiener Weltausstellung des Jahres 1873 [2]) entnehmen wir das Nachstehende.

1) *Eingefällte Verzierungen.* Zu den neuen Anwendungen des galvanoplastischen Verfahrens, welche seit der letzten Pariser Ausstellung gemacht und in Wien zum ersten Male grösseren Kreisen vorgeführt und bekannt wurden, gehören ausser der Vernickelung die *bronzes incrustés* der Firma Christofle u. Comp. in Paris. Mit diesem Namen werden Verzierungen in Silber und Gold auf einem Körper von massiver Bronze oder Kupfer bezeichnet. Der Körper erscheint in der Regel nicht in seinem natürlichen Farbenton, welcher der Veränderung durch atmosphärische Einflüsse zu sehr unterworfen ist und auch keine kräftige Contrastwirkung hervorrufen würde, sondern ist oberflächlich bronzirt, das Kupfer z. B. braunroth, wie die feinen Kochkessel; das Weiss des Silbers sticht dagegen vortrefflich ab. Die Ornamente sind theils Linien, theils Flächen und erinnern in der Manier an das Niello oder die tauschirten Arbeiten. Während man bei diesen das edle Metall in durch Graviren vertiefte oder mit der Feile gerauhte Stellen mechanisch eindrückt, wird bei der Christofle'schen Incrustation der Auftrag des Metalles durch galvanischen Niederschlag bewirkt. Das Verfahren besteht in folgenden Operationen. Auf den in seiner äusseren Form fertig hergestellten Gegenstand wird die Zeichnung in Wasserfarbe, deren Körper aus Bleiweiss besteht, aufgetragen; die nicht damit bekleideten Theile der Oberfläche werden dann mit einem Firniss überzogen. (Letzterer kann auch aufgetragen werden, wie bei der Porcellan- und Fayencemalerei, wenn dieselbe Zeichnung auf vielen Stücken hergestellt werden soll.) Man bringt den Gegenstand hierauf in verdünnte Salpetersäure, wo zuerst die Farbe sich auflöst, und dann eine Aetzung der Oberfläche des Metalles erfolgt, die man bis zu einer gewissen Tiefe vorschreiten lässt. Nach Beendigung der Aetzung wäscht man den Gegenstand in viel Wasser aus und bringt ihn sofort in ein Silber- oder Goldbad, wo durch die Wirkung des Stromes die entblössten Stellen sich wieder mit Metall ausfüllen. Man entfernt nunmehr den Firniss vollständig und schleift die ganze Oberfläche glatt, so dass das eingefällte Ornament, ohne überzustehen und vertieft zu liegen, mit dem übrigen Körper in einer Ebene verläuft. Die Contouren sind ziemlich scharf. Alsdann wird die Bronzirung der Körperoberfläche vor-

---

1) Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873, herausgegeben von der Centralcommission des deutschen Reiches. Braunschweig 1874 Bd. III 2. Abtheil. p. 257—274.

2) Vergl. ferner die Mittheilungen von P. Christofle u. Bouilhet in Paris über die Erzeugung von Patina auf Kupfer und Bronze, Compt. rend. LXVIII p. 1019; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 653; Polyt. Centralbl. 1874 p. 732.

genommen, wodurch der Ton des Silbers oder Goldes sich jedoch nicht ändert. Eine besonders schöne Wirkung wird noch dadurch erzielt, dass man einzelne Theile der Körperfläche zwischen den Silberornamenten durch Schwefelkupfer schwarz bronzirt. Auf einem kupfernen Gefäss finden sich dann Weiss und Schwarz als Zeichnung und das angenehme Braunroth des Kupferoxyduls als Grund.

Dieses neue Verfahren der Metallverzierung hat die Christofle'sche Fabrik erst seit der Pariser Ausstellung von 1867 zur Ausführung gebracht; die in Wien vorgezeigten Stücke liessen den hohen Grad der Vollendung erkennen, zu welchem die Technik desselben bereits ausgebildet worden ist. Die Fabrik cultivirt die Sache in dem Grade, dass sie besondere Zeichner beschäftigt, die in dem neuen Style entwerfen. Die zahlreichen Gegenstände der Wiener Ausstellung, wie das umfangreiche Musterbuch mit trefflichen Photographien gaben einen Begriff davon, wie weit das Verfahren bereits in künstlerischem Sinne ausgebeutet worden ist. Leider sind die Artikel in dem Grade kostspielig, dass sie nur Wenigen zugänglich sind; immerhin ist jedoch ihr Preis viel niedriger, als der der tauschirten Arbeiten.

Als ein weiterer neuer Versuch, durch galvanischen Farbenton die Oberfläche von Metallgeräthen zu verschönern, wenn auch an Tragweite nicht dem oben besprochenen Verfahren gleich zu stellen, ist die partielle Niederschlagung von Legirungen anzusehen, welche Christofle u. Comp. auf manchen Stücken zur Anwendung gebracht hatten. Namentlich erzeugen sie durch Rothgold (Gold und Kupfer) und Grüngold (Gold und Silber) sehr schöne Effekte, sowohl auf rein goldenem wie auf rein silbernem Grunde, wenn gewisses Relief damit versehen wird. Der Farbenton wird einfach in gemischten Bädern der Metalle erzeugt; die nicht zu färbenden Flächentheile werden mit Firniss bedeckt.

2) *Vernickelung.* Das beim Vernickeln zur Anwendung kommende Bad, welches allein den Erfolg sichert, ist das seiner Zeit von Böttger angegebene: eine einfache Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul in Ammoniak von blauer Farbe. Das Nickel scheidet sich daraus mit Hülfe eines mässig starken Stromes auf polirter Fläche als ein glänzender Spiegel von einer der des Platins nahe stehenden Farbe aus. Es rostet nicht an der Luft und wird von Schwefelwasserstoff nicht angegriffen; darum ist es zur Verwendung als Ueberzug für andere, unedlere Metalle, besonders das Eisen, sehr geeignet. In Wien erschien der galvanische Nickelniederschlag zum ersten Male auf einer Weltausstellung. Von Amerika waren verschiedene mit Nickel überzogene Werkzeuge geschickt. (*Keith Nickel-Plating Comp.* in New-York und Ch. Churchill in New-York. Die von J. Stephenson u. Comp. ausgestellten Tramway-Wagen hatten sehr schön vernickelte Metalltheile, wie Griffe etc.) Verschiedene Instrumente mit Nickelüberzug waren auch von A. Gaiffe in Paris gebracht. E. Cohn in Berlin stellte eine Anzahl von messingenen Küchengeräthen, mit Nickel bedeckt, die einen ausserordentlich „appetitlichen" Eindruck machten. A. Ritter u. Comp. in Esslingen fertigten dergleichen an. Das Eisenwerk Lauchhammer zeigte, dass auch Gussöfen sich durch einen Nickelüberzug verschönern lassen.

3) *Eisen.* Wie die Erfindung des Vernickelns, so wurde auch die des Verstählens oder Ueberziehens mit Eisen bereits vor mehreren Jahrzehnten (1846) von Prof. Böttger in Frankfurt a/M. gemacht; erst Ende der fünfziger Jahre machte man hiervon die schöne Anwendung zum Schützen der gestochenen Kupferplatten, indem das galvanische Eisen die merkwürdige Eigenschaft hat, hart wie Stahl und sehr spröde zu sein. In grösseren Dicken vermochte man das Eisen ursprünglich nicht niederzuschlagen; bei der Pariser Ausstellung von 1867 überraschte jedoch J. Feuquières die Besucher durch grosse Niederschläge massiven Eisens. Später sind auch die Bedingungen für die Erzeugung solcher Niederschläge bekannt geworden [1]. In Wien trat der massive Eisenniederschlag ganz in den Hintergrund. Es fand sich nur ein Aussteller davon, die kaiserlich russische Expedition zur Anfertigung der Staatspapiere in St. Petersburg. Dieselbe brachte einige kleine Teller u. dergl. von tadelloser Ausführung; sie hatte ausserdem Versuche gemacht, Druckplatten in galvanischem Eisen herzustellen, und dieselben sollen einen überraschenden Erfolg gehabt haben, indem sich mehr als Hunderttausend gleich gute Abdrücke gewinnen liessen, ohne dass die Platten nur die geringste Abnutzung zeigten. Es scheint uns dies eine der Beachtung und weiteren Verfolgung werthe Anwendung des massiven Eisenniederschlags. Die Herstellung von Kunstindustrie-Gegenständen aus Eisen ist dagegen wohl mehr als eine Curiosität anzusehen, als dass sie einem Bedürfniss entspricht, da man in Kupfer viel leichter und billiger (ohne Batterie) arbeitet, die darauf anzubringenden Bronzetöne schön und mannigfach sind, eventuell auch nichts hindert, durch einen nachträglichen Nickelüberzug das Aussehen des Eisens zu erzeugen, ohne dass man damit den Gegenstand der Gefahr des Rostens aussetzt.

4) *Druckplatten.* In der oben genannten russischen Expedition wird die Galvanoplastik überhaupt im vielfältigsten Sinne zur Herstellung von Druckplatten ausgeübt. Es musste wahrhaft überraschen, zu vernehmen, dass es dieser Anstalt gelungen war, graphirte Platten, für den eigentlichen Kupferdruck oder Tiefdruck bestimmt, nach der glyphographischen Methode in solche für den Buch- oder Hochdruck überzuführen; die ausgestellten Copien, welche das Bild in rechter wie in linker Stellung darstellten, liessen jedoch an der Thatsache keinen Zweifel und zeigten zugleich, in welcher Vollendung das Verfahren ausgeübt wird. Nur darin ist ein Unterschied wahrzunehmen, dass der Hochdruck etwas blasser ist, als der Tiefdruck. Ferner ist von einem der Vorsteher der Anstalt, G. Scamoni (aus Würzburg), ein neues Verfahren der Heliographie (Photo-Galvanographie) ausfindig gemacht worden, welches besonders geeignet ist, Stiche irgend welcher Art in verkleinertem Maassstabe auf für den Kupferdruck bestimmte Platten zu übertragen, welche dann auch wieder für den Hochdruck transformirt werden können. Das Verfahren gründet sich auf das Verhalten des im Collodium entwickelten Silberbildes, durch aufeinander folgende Behandlung mit verschiedenen Agentien sich zu erhöhen, also plastisch zu werden; nach dieser

1) Jahresbericht 1868 p. 141, 145 u. 146; 1873 p. 193.

Behandlung wird die Platte, mit Graphit überzogen, in ein Kupferbad gebracht, und darin eine galvanoplastische Copie hergestellt, welche die Bildstellen vertieft enthält. In seinem „Handbuch der Heliographie" (Petersburg, bei Hässel) spricht Scamoni sich ausführlich hierüber aus.

5) *Monumentale Galvanoplastik.* Diese fand in Wien ihre Repräsentation vorzugsweise durch die Firma Christofle u. Comp. Dieselbe brachte verschiedene künstlerisch hervorragende Stücke: eine sitzende weibliche Figur, den Kopf auf den Arm gestützt, in Thränen, die Ariadne vorstellend, modellirt von Aimé Millet, in Altsilber bronzirt; eine überlebensgrosse nackte männliche Figur, von hinten von einem Löwen angefallen, schwarz bronzirt; zwei colossale Löwen, schwarz bronzirt; das Thor der St. Markuskirche in Rom, 2,1 Meter hoch, 2,1 Meter breit, Grablegung Christi etc. darstellend, in schöner grüner Patina bronzirt. Zur Herstellung grosser, rund geschlossener monumentaler Gegenstände bedient sich die Christofle'sche Fabrik seit 1865 einer besonderen, ihr allein eigenthümlichen Methode. Das sonst übliche Verfahren besteht darin, dass man die Figuren in einzelnen Theilen im gewöhnlichen Bade fertigt und die Theile dann durch Zusammenlöthen zu einem einzigen Stück vereinigt. Christofle u. Comp. schlagen dagegen den ganzen Gegenstand sofort in einem Stück nieder und erreichen dies dadurch, dass sie allen Theilen der geschlossenen Form in möglichst gleichem Abstande eine unlösliche Polplatte von Blei entgegenstellen und die dazwischen befindliche Kupfervitriol-Lösung durch eine starke Batterie zersetzen. Am Blei entwickelt sich Sauerstoff, welcher eine vortheilhafte Bewegung der Flüssigkeit verursacht, so dass die ihres Kupfers beraubten Theile rasch durch frische, concentrirte Lösung ersetzt werden. Der unter solchen Umständen gebildete Niederschlag ist von vortrefflicher Qualität. Das Verfahren erfordert besondere Geschicklichkeit im Zusammensetzen und Leitendmachen der Form; Fehler lassen sich erst nach Beendigung des Processes erkennen und dann schwer verbessern; ausserdem sind die Auslagen durch die Batterie sehr gross. Das Vorrichten, Aufeinanderpassen und Zusammenlöthen einzelner Stücke einer Figur hat jedoch auch seine eigenthümlichen Schwierigkeiten und verursacht nennenswerthe Kosten. Wie weit es jedoch die Tecknik in dieser Hinsicht gebracht hat, zeigt der ornamentale Zinkguss, welcher durchaus auf dem Zusammenlöthen einzelner Theile beruht, wodurch gleichwohl die schönsten monumentalen Werke hergestellt werden können. Immerhin repräsentirt das in einem Stück niedergeschlagene galvanoplastische Erzeugniss ein solideres, der Bronze in Haltbarkeit durchaus ebenbürtiges Werk. Die Christofle'sche Fabrik hat einige colossale Standbilder nach der beschriebenen Methode hergestellt, welche als die grössten Ausführungen in der Galvanoplastik zu bezeichnen sind: die Figuren der Façade der neuen Oper in Paris von 5 Meter Höhe und eine Figur in der Notre-Dame-de-la-Garde in Marseille von 9 Meter Höhe.

6) *Galvanoplastische Kunstindustrie-Gegenstände.* In der massiven Galvanoplastik cultivirt die Christofle'sche Fabrik nächstdem die ornamentale Richtung. Sie fertigt eine in viele Hunderte gehende Zahl von kleinen

oder grösseren, geschlossenen oder durchbrochenen Verzierungen, wie Rahmen, Borduren, Rosetten, Gesimse, Guirlanden, Kränze, Köpfe, Füllungen mit bildlichen Darstellungen zur Decoration von Möbelstücken aus Holz und Metall. Dieselben sind dünn, in Kupfer, mit Messing ausgefüllt, und werden in der Regel galvanisch vergoldet, seltener versilbert oder bronzirt. Christofle u. Comp. fertigen in massiver Galvanoplastik, mit edlen Metallen überzogen, auch kleinere Kunstindustrie-Erzeugnisse zur Ausschmückung von Wohnung und Tafel nach eigenen Entwürfen, wie in Copien nach klassischen Originalen an. Von letzteren sind insbesondere die Reproduktionen des Hildesheimer Silberfundes namhaft zu machen; ihre Ausführung ist wahrhaft bewundernswerth. Häufig werden auch an rein mechanisch gefertigten Stücken einzelne Theile, die man sonst mühsam in getriebener Arbeit herstellt, galvanoplastisch erzeugt, sofern voraussichtlich mehrere Copien zu liefern sind. Man findet Aehnliches auch auf anderen Gebieten der Kunstindustrie; so z. B. wird die Galvanoplastik vielfach in Verbindung mit dem Feineisenguss ausgeübt (z. B. von Zimmermann in Hanau).

Die Reproduktion schöner älterer Geräthe durch Galvanoplastik wird, wie die Ausstellung erkennen liess, überhaupt mehrfach industriell betrieben. Unter den Ausstellern solcher Copien heben wir vor Allen Gius. Pellas aus Florenz hervor. Die Gegenstände von ihm bestanden aus Helmen, Schilden, Kannen, Tellern, Platten, Kassetten, Löwen etc. Die flachen Stücke sind auf der Rückseite mit einem glatten Blech belegt, so dass sie eigentlich als doppelwandig zu bezeichnen sind. Sie erscheinen dadurch stärker, und die Rauhigkeit des galvanischen Niederschlages ist verhüllt. Die Gegenstände sind zumeist mit Altsilber bronzirt. Diese Gegenstände bilden ein sehr geeignetes Material für Sammlungen; sie können die Originale natürlich in jeder Hinsicht ersetzen.

Die Herstellung kleiner Ausschmückungsgegenstände für Schreibtisch, Konsol und Kommode, wie sie auch in Bronze und Eisenguss ausgeführt werden, nur mit reicheren, plastischeren Ornamenten, wie dies der galvanoplastische Process so leicht gestattet, Manches nach klassischen Vorbildern, ist inzwischen auch ein vielfach gepflegtes Gebiet der Kunstindustrie geworden. Als Erzeugnisse nennen wir die Artikel: Schmuckkästchen, Briefbeschwerer, Spiegelrahmen, Serviettenringe, Zündholzbüchschen, Cigarrenaschen-Behälter, Leuchter, Becher, Krüge, Vasen etc. Die Gegenstände sind in der Regel mit Altsilber bronzirt, zuweilen auch vergoldet. Die Bronzirung in Altsilber ist dem reichen Relief sehr angemessen; sie hebt die vorstehenden, dem Licht direct ausgesetzten Theile vortrefflich von dem absichtlich dunkler gehaltenen Hintergrund ab, giebt dem Gegenstand ein edles Ansehen und ist von guter Dauer, auch leichter ausführbar, als eine gute Bronzirung in Farbentönen.

7) *Versilberung.* Die eigentliche Versilberung, d. h. die Versilberung als starke Bekleidung unedler Metalle, um dieselben in jeder Hinsicht dem edlen Metall ähnlich zu machen, wird gegenwärtig in einem ganz ausserordentlichen Maassstabe betrieben und ist industriell und commerciell jedenfalls die bedeutendste Anwendung, welche die Galvanoplastik erfahren hat;

das in diesem Verfahren jährlich consumirte Silber beträgt mehrere Millionen Thaler. Der Gebrauch silberner, resp. versilberter Tafelgeräthe greift immer mehr um sich; der verhältnissmässig geringe Preis derselben macht die Verwendung des appetitlichen edlen Metalls auch beschränkteren Mitteln möglich; gleichzeitig wird vieles brach liegende todte Kapital der massiven Geräthe in Freiheit gesetzt, nachdem auch der Bemittelte sich von der Gleichwerthigkeit des mit einem nur dünnen Ueberzuge versehenen unedlen Metalls überzeugt hat. Die bedeutendsten europäischen Firmen waren auf der Ausstellung erschienen und würdig repräsentirt. Unter denselben haben wir wieder in erster Linie zu nennen die Firma Christofle u. Comp. in Paris mit ihrer Filiale in Karlsruhe. Die Erzeugnisse derselben bestehen, wie die der meisten anderen ähnlichen Etablissements, aus Löffeln, Gabeln, Messern, Salzfässern, Huiliers, Kaffee-, Thee- und Milchkannen, Kaffeebrettern und anderen Untersätzen, Flaschenstöpseln, Schüsseln, Tafelaufsätzen der verschiedensten Art, Leuchtern, Lampenfüssen, Vasen, Kesseln, Eiskühlern etc. etc. Seit einigen Jahren hat die Fabrik in dem Sinne eine Veränderung mit ihrem Fabrikat getroffen, dass sie statt der ursprünglichen gelblichen, messingartigen Grundmasse eine weisse, neusilberartige anwendet. Nach Abnutzung des Silbers hebt sich der Grund im letzteren Falle weniger ab, und lässt sich das Geräthe noch längere Zeit ohne Störung fortgebrauchen; allerdings ist die dann exponirte Untergrundfläche dem Angriff durch die Speisen ausgesetzt, und eine Vermengung derselben mit giftigen Kupfersalzen nicht undenkbar. Dies war auch der Grund, warum Christofle u. Comp. anfänglich die gelbe Legirung anwendeten, um dadurch gerade auf die Blosslegung des Metalls aufmerksam zu machen und gewissermaassen eine Neuversilberung zu erzwingen. Ihre Absicht wurde jedoch, wie man sich vielfach an abgenutzten und doch noch im Gebrauch gebliebenen Geräthen überzeugen kann, nicht erreicht, und so sah die Fabrik sich in der Lage, dem Beispiel anderer Anstalten zu folgen und die Versilberung auf Neusilber vorzunehmen. Für die galvanisch versilberten Neusilbergeräthe sind besondere Bezeichnungen üblich geworden; in Süddeutschland bezeichnet man dieselben als „Christofle“, in Berlin und Leipzig als „Alfénide“, in Wien als „Alpacca“ oder „Chinasilber“.

Das nächst bedeutendste Etablissement auf dem Gebiete der galvanischen Versilberung ist wohl die Fabrik von Elkington u. Comp. in Birmingham, welche zuerst, im Jahre 1840, das Verfahren angewendet und ausgebildet hat; ihr Auftreten in Wien war ein durchgehends grossartiges. Versilberte Neusilberwaaren waren auch aus Deutschland und Oesterreich von zahlreichen Ausstellern eingesendet.

In beschränkterer Weise wird die Versilberung auch auf Britanniamasse vorgenommen; da dieselbe jedoch weit weniger fest und dauerhaft ist, als Messing und Neusilber, so werden keine Essbestecke davon, sondern vorzugsweise Kannen und Platten versilbert. Der Hauptplatz für Britanniawaaren in Deutschland, Lüdenscheid, hatte zwei Aussteller in diesem Artikel, sowie in der versilberten Waare gebracht: Gerhard u. Comp. und Basse u. Fischer. Bei der Leichtigkeit, mit welcher die Britannia-

composition (eine Legirung von Zinn, Antimon und Kupfer) schmilzt und sich bearbeiten lässt, lassen sich oberflächliche Verzierungen, welche den gravirten und ciselirten ähnlich sehen, hübsch und billig durch den Guss und durch Pressen herstellen. So kommt es, dass die versilberte Britanniawaare viel billiger steht, als die Neusilberwaare; allerdings nutzt sie sich auch viel leichter ab und muss besonders vor der Einwirkung starker Hitze, z. B. eines heissen Herdes, gehütet werden, da die Masse dabei unfehlbar abschmilzt.

8) *Massives Silber.* Der massive galvanische Niederschlag in Silber wird neuerdings auch mehrfach gepflegt und scheint für die ächte Orfévrerie einige Zukunft zu haben. So war in der holländischen Abtheilung eine Kanne von J. M. van Kempen in Haag, deren Herstellung in einem Stück als ein galvanoplastisches Kunststück bezeichnet werden kann. Von deutschen Ausstellern wurden dem Verf. D. Vollgold u. Sohn in Berlin als in dieser Richtung sehr thätig genannt. Ciselirte Stücke, Figuren, sollen von dieser Firma sofort ohne weitere Nacharbeitung fertig massiv in Silber durch Niederschlag hergestellt werden; bei Platten und dergleichen soll die Rückseite mit einer Decke von geringergrädigem Silber belegt und durch Zusammenlöthen damit verbunden sein.

Massive Niederschläge von Silber auf nicht metallischen Formen herzustellen, hat eigenthümliche Schwierigkeiten, da das Silber aus seiner Cyankaliumlösung sich auf Graphit schlecht ausscheidet. Man ist genöthigt, entweder zuvor einen dünnen galvanischen Ueberzug von Kupfer zu bilden, den man später wieder ablöst, oder die Form durch Abscheidung von Schwefelsilber leitend zu machen.

9) *Vergoldung.* Die galvanische Vergoldung ist in dauernder Zunahme begriffen, wenn sie auch bei Herstellung unächter Schmucksachen aus Bronze in den letzten Jahren in Misscredit gekommen ist. Die Verführung liegt hier zu nahe, durch einen Hauch von Gold ein glänzendes Schaustück für den Verkauf zu machen, welches nach kurzem Gebrauch seinen unedlen Grund hervortreten lässt, ja auch schon bei längerem Liegen im Laden durch Anlaufen seine Geringwerthigkeit verräth. Man ist darum wieder vielfach nach dem Beispiel von Paris auf das Plaqué zurückgekommen und hat solche Waaren als „Talmigold“[1]) bezeichnet; dieselben können unter einer gewissen, lange Dauer versprechenden Goldstärke überhaupt nicht hergestellt werden. Gleichwohl kann auch bei ächten Goldarbeiten die galvanische Vergoldung nicht mehr entbehrt werden, da sie dazu dient, das fertige Stück rasch zu färben, und dadurch die früheren umständlichen chemischen Methoden entbehrlich macht; durch Zusatz von Kupfer oder Silber zu dem Goldbade können verschiedene Farbentöne, mehr in das Roth oder in das Grünliche, erzeugt werden.

Die Vergoldung wird, ausser bei eigentlichen Schmucksachen, auch vielfach decorativ angewendet, sowohl zur Bekleidung ganzer Stücke, als partiell. Eine partielle Vergoldung, nämlich im Innern, giebt man gewöhnlich den silbernen oder versilberten Trinkbechern. Ein Beispiel über die

---

1) Jahresbericht 1863 p. 170; 1871 p. 157.

ganze Fläche sich erstreckender Vergoldung bilden die Wiener Bronzen, welche fast sämmtlich mit einem halb matten Gold bedeckt sind, wie es sich auf einer gebeizten Messingoberfläche so schön ausscheidet. Die eigentlich oxydirten Bronzetöne, in denen die Franzosen so grosse Meister sind, kommen hier gar nicht zur Anwendung, würden übrigens auch zu der eigenthümlichen Richtung, die mehr ein Flachornament ist, ohne figurale Compositionen, zumeist nicht passen. Ein weiteres Beispiel ganzflächiger Vergoldung zeigen die Uhrgehäuse, welche, ihrer Grundmasse nach in der Regel von Zink, nach vorausgegangener doppelter Verkupferung (erst im Cyankaliumbad, dann im Kupfervitriolbad) ihre schöne gelbe Färbung erhalten, bei welcher das feinste Matt mit dem blendendsten, durch den Polirstahl erzeugten Glanz harmonisch wechselt. Bei guter Ausführung hat solche Vergoldung eine lange Dauer. Paris führte diese Richtung ein; gegenwärtig wird sie auch in Deutschland, besonders auf dem Schwarzwald gepflegt. Die Actiengesellschaft für Uhrenfabrikation in Lenzkirch hatte bei ihrer reichen Uhrenausstellung auch eine Anzahl solcher, noch immer „Pariser" genannten Uhren. Die Zinkgehäuse derselben stammen übrigens thatsächlich aus Paris; nur die Vergoldung, sowie das Uhrwerk ist Schwarzwälder Erzeugniss. Ist der Zinkguss in Deutschland, besonders in Berlin, auch sehr entwickelt, so vermag doch die deutsche Kunstindustrie bis jetzt noch nicht die passenden Muster für diesen Zweck zu liefern.

10) *Bronzirung*. Es führt uns dies zum Schluss auf einige Bemerkungen über das Verkupfern und Vermessingen von Zink und Eisen, resp. das galvanische Bronziren derselben. Die Kunst, das Zink galvanisch zu bronziren, ist ebenfalls in Paris erfunden worden und wird daselbst bei Zinkgüssen ausschliesslich und in hoher Vergoldung ausgeführt. Man bedient sich eines Cyankaliumbades von Kupfer entweder allein oder mit Zink gemengt, sofern man einen rothen oder gelben Ueberzug herstellen will. Nach Beendigung des galvanischen Processes wird der blanke Metallton durch Oxydation oder Schwefelung in einen matteren, dunkleren, bräunlichen, schwärzlichen, grünlichen, eigentlichen sogenannten Bronzeton übergeführt. Diese galvanische Bronzirung hat allein Dauer, widersteht dem Angriff der Luft, bei guter Ausführung selbst im Freien, und sieht rein metallisch aus, kann also in dieser Hinsicht eine völlige Täuschung über die Natur der Masse hervorrufen. Die Erfindung der galvanischen Bronzirung hat eigentlich die Anwendung des Zinkgusses zu figuralen Compositionen erst möglich gemacht; kein Anstrich, kein Firniss kann eine ähnliche Wirkung hervorrufen. Bei uns in Deutschland ist leider die galvanische Bronzirung noch nicht genügend verbreitet und wird zum Theil auch nicht sorgfältig ausgeführt. Eine skrupulöse Reinigung der Zinkoberfläche von Fett und Oxyd, sowie ein genügend dicker Niederschlag sind die Bedingungen für eine schöne und dauerhafte, nicht fleckig werdende Bronzirung.

Die galvanische Bronzirung auf Eisen, und zwar des eigentlichen Fein- oder Kunstgusses, fängt allmälig auch an, Verbreitung zu gewinnen. Das Eisen hat die glückliche Eigenschaft, sich mit Anstrichen sehr fest zu verbinden, besonders wenn ein erhitzter Leinölgrund, der sich schwarz färbt,

darauf gegeben wurde; eine darauf folgende Bronzirung mit Bronzepulver kann einen recht täuschenden metallischen Lüster erzeugen; derselbe hat aber im Freien keinen Bestand. Eine sehr dauerhafte Bronzirung, namentlich von Stücken, die viel in handlichen Gebrauch genommen werden, kann nur galvanisch hergestellt werden. Auch ist eine Versilberung oder Vergoldung von Feinguss nur galvanisch und nach vorausgegangener Verkupferung oder Vermessingung möglich. Die bedeutenderen Etablissements für Eisenkunstguss, wie z. B. E. G. Zimmermann in Hanau, üben deshalb den galvanoplastischen Process in ihren Werkstätten umfangreich aus; durch Kupferniederschlag vermag Zimmermann seinem Fabrikat, besonders Leuchtern, eine eigenthümliche Färbung zu geben, die aus rothen Kupferornamenten auf schwarzem Schwefelkupfergrund besteht. Das Bad, dessen man sich bei uns zum Verkupfern wie zum Vermessingen des Eisens bedient, ist das gleiche Cyankaliumbad, wie bei Zink.

11) *Elektricitäts-Erreger.* Was die in der Galvanoplastik angewendeten Elektricitäts-Erreger, die Batterien, anlangt, so dienen noch immer wesentlich die zwei Formen: die Bunsen'sche Batterie mit innerer Kohle (Gasretorten-Graphit) und die einfache Batterie Zink-Kupfer-Schwefelsäure. Die Daniell'sche Batterie hat nur in der Form des einfachen galvanoplastischen Kupferbades Verwendung gefunden, sowie als besonderer, getrennter Elektricitäts-Erreger in der Meidinger'schen Modification, in welcher sie sich ganz besonders zum Versilbern und Vergolden im Kleinen, sowie für Herstellung des massiven Eisenniederschlages eignet. In grossen galvanoplastischen Anstalten, wo in der Regel Maschinenkraft zur Verfügung steht, bedient man sich auch magnetelektrischer Maschinen zur Entwickelung der Elektricität und befreit sich dadurch von all den Umständlichkeiten, Schmutz und Geruch, welche die Bedienung vieler Batterien im Gefolge hat. Die früheren grossen Rotationsmaschinen erforderten jedoch ziemlich viel Kraft und waren auch am Commutator der Abnutzung stark unterworfen. Die vor zwei Jahren gemachte Erfindung der Gramme'schen Inductionsmaschine, welche auf der Wiener Ausstellung zum ersten Male grösseren Kreisen vorgeführt wurde, wird wahrscheinlich der Anwendung der Maschinenelektricität zur Metallausscheidung grossen Vorschub leisten, da diese Maschine einfach und billig gebaut und dabei sehr wirksam und nur geringer Abnutzung unterworfen ist. Die Christofle'sche Fabrik in Paris soll die Gramme'sche Maschine bereits vielfach in Gebrauch haben.

Ueber Verkupferung von Eisen auf galvanischem Wege bringen Gaudoin[1]) und Oudry[2]) einige Notizen.

G. Schäffer[3]) referirt über Th. Schlumberger's Verfahren gusseiserne Walzen für den Zeugdruck galvanisch zu verkupfern. Wir verweisen auf die Abhandlung.

---

1) Gaudoin, Bullet. de la soc. chim. 1873 XX 8 et 9 p. 426.
2) Oudry, Bullet de la soc. chim. 1873 XX 8 et 9 p. 427.
3) G. Schäffer, Bullet. de la soc. industrielle de Mulhouse 1874 XLIV p. 120; Dingl. Journ. CCXII p. 431.

Ueber das Vernickeln von Metallen bemerkt S. P. Sharples[1]) (Münzwardein des Staates Massachusetts), dass dazu jetzt allgemein schwefelsaures Nickeloxydulammoniak verwendet werde (in Deutschland wird dasselbe u. A. von der chemischen Fabrik von E. Schering in Berlin geliefert); die gegossenen Nickelplatten müssen bedeutend grösser sein, als die zu vernickelnden Gegenstände (solche Platten werden u. A. von C. H. Borchert u. Sohn, Berlin, alte Jacobstr. 110, und dem sächs. Blaufarbenwerksconsortium in Oberschlema dargestellt). Die angewendete Batterie darf nicht zu stark sein, da sonst der Nickelniederschlag schwarz wird; es genügen 3 Daniell'sche oder Smee'sche oder 2 Bunsen'sche Elemente. Eiserne und stählerne Gegenstände müssen vor dem Vernickeln verkupfert werden (mittelst Lösung von Kupferoxyd in Cyankalium), dann rasch mit Wasser gewaschen und in das Nickelbad gebracht werden; hat man sie erst trocknen lassen, so haftet das Nickel nicht. Bei dem ganzen Verfahren ist die peinlichste Sorgfalt und Reinlichkeit nothwendig.[2])

Blei.

Rammelsberg[3]) gab Beiträge zur Analyse von Bleiglanz, Blei- und Kupfersteinen. Man kocht mit Chlorwasserstoffsäure und lässt das heisse Filtrat in verdünnte Schwefelsäure fliessen, wobei Bleisulfat niedergeschlagen wird ohne Chlorbleiabscheidung.

Ueber die Anwendung des Kaliumbisulfates zur Erkennung des Bleiglanzes in gemengten Erzen macht E. Jannettaz[4]) Mittheilung. Wirft man auf gröblich zerriebenen Bleiglanz ein Bruchstück oder einen Krystall von zweifach-schwefelsaurem Kali, so tritt sogleich eine sehr merkliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff ein. Reibt man beide Substanzen zusammen, so wird der Geruch fast unerträglich. Wird das Kalisalz geschmolzen und eine halbe Stunde lang in Fluss erhalten, so zeigt sich noch dieselbe Wirkung, vielleicht mit etwas geringerer Intensität. Bekanntlich findet, wenn man Bleiglanz mit Schwefelsäure zusammen bringt, keine merkliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff statt. Als ein Stück reine, durchscheinende Zinkblende von hellgelber Farbe ebenfalls mit zweifach-schwefelsaurem Kali zusammengerieben wurde, entwickelte sich ein ziemlich deutlicher, aber wenig intensiver Geruch nach Schwefelwasserstoff. Mit Schwefelantimon (Antimonglanz), Schwefeleisen (Pyrit, Markasit, Magnet-

---

1) S. P. Sharples, Boston Journ. of Chemistry 1874 p. 168; Dingl. Journ. CCXII p. 160; Polyt. Centralbl. 1874 p. 731; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 128.

2) Jahresbericht 1870 p. 133; 1871 p. 190; 1873 p. 196.

3) Rammelsberg, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 544; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 247.

4) E. Jannettaz, Comp. rend. LXXVII p. 838; Monit. scientif. 1873 1045; Chemic. News 1873 XXVIII Nr. 730 p. 262; Americ. Chemist. 1873 IV Nr. 9 p. 352; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1873 p. 1268; Dingl. Journ. CCX p. 188; Archiv der Pharm. I p. 254; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1873 p. 427; Polyt. Centralbl. 1873 p. 1497.

kies), Schwefelquecksilber (Zinnober), Schwefelsilber (Silberglanz) konnte der Verf. dagegen keinen wahrnehmbaren Geruch nach Schwefelwasserstoff erhalten. Boulangerit, Zinkenit, Bournonit, im Allgemeinen diejenigen geschwefelten Erze, in denen Schwefel und Blei keine so isolirte Verbindung bilden, geben ihren Schwefel an das zweifach-schwefelsaure Kali nicht ab; setzt man aber einer derartigen Verbindung, nachdem dieselbe gepulvert ist, ein Stückchen freies Schwefelblei zu, und reibt dann das Ganze mit zweifach-schwefelsaurem Kali zusammen, so entwickelt sich sofort Schwefelwasserstoff.

Jul. Löwe[1]) lieferte Beiträge zur Analyse des Bleiglanzes. Sehr viele natürliche Bleiglanze zeigen bei der Untersuchung einen bald geringeren, bald grösseren Gehalt an schwefelsaurem Blei und in den mehr verwitterten Stücken genannten Minerales kann man selbst gewichtlich leicht die Menge des schwefelsauren Bleies bis zu mehreren Procenten constatiren. Für hüttenmännische Zwecke genügt es vielleicht in manchen Fällen nur den Bleigehalt des Minerales quantitav festzustellen; allein bedingungslos bleibt in doppelter Beziehung dabei die genaue Prüfung der Gangart (Bergart), sobald die Bestimmung des Bleigehaltes auf nassem Wege und zwar mittelst Salpetersäure zur Ausführung kam, wie Verf. dieses bereits früher[2]) angegeben hat. In mineralogischer oder in analytischer Beziehung kann es von Interesse oder Bedingung sein, den Gehalt des natürlich vorkommenden schwefelsauren Bleies in dieser oder jener Sorte Bleiglanz qualitativ oder quantitativ festzustellen und erfüllt für diesen Fall eine Lösung von umkrystallisirtem unterschwefligsaurem Natrium auch hier den gewünschten Zweck. Man darf nur das fein gepulverte Mineral mit seiner kalten Lösung von unterschwefligsaurem Natrium ein- bis zwei Mal unter Umrühren zusammenstellen, dann den natürlichen Rückstand des so gereinigten Bleiglanzes auf einem Filter sammeln und mit kaltem Wasser gut aussüssen, um diesen von jeder Spur schwefelsauren Bleies auf angegebene Art befreit zu haben, während das letztere Salz in der Lösung des unterschwefligsauren Natriums entweder qualitativ oder quantitativ aus der Gegenwart des Bleies zu bestimmen ist. Für die quantitative Feststellung des schwefelsauren Bleies dürfte hier in manchen Fällen das Verfahren genügen, nämlich die Menge des genannten Salzes aus dem Gewichtsverluste festzustellen, welchen eine fein gepulverte, getrocknete und gewogene Probe fraglichen Minerales vor und nach der Behandlung mit der Auflösung des unterschwefligsauren Natriums erlitten. Somit käme die Auflösung des unterschwefligsauren Natriums bei der Analyse des Bleiglanzes in manchen Fällen mit Vortheil zur doppelten Anwendung, nämlich einmal vor der Zersetzung des Minerales zur Ermittelung des Gehaltes des natürlich vorkommenden schwefelsauren Bleies, das zweite Mal hingegen nach der Zersetzung und Auflösung mittelst Salpetersäure zur Extraktion des bei der Oxydation entstandenen schwefelsauren Bleies aus der meist restirenden Gangart.

---

1) Jul. Löwe, Dingl. Journ. CCXI p. 192; Chem. Centralbl 1874 p. 169.
2) Jahresbericht 1873 p. 201.

Ebenso auch Fr. Mohr[1]). Erhitzung von 2 Grm. Bleiglanz mittelst gewöhnlicher reiner Salzsäure, wobei sich viel Chlorblei ausscheidet, Hinzufügen eines kleinen Kügelchens von Zink, sobald die Salzsäure mit Chlorblei gesättigt ist, wo sich dann Blei auf Zink niederschlägt, Erwärmen zum Zersetzen neuer Mengen Chlorblei, bis die Flüssigkeit klar geworden und kein Schwefelwasserstoff sich mehr entwickelt, Abgiessen der ersteren, Auswaschen des Bleies und Rückstandes (Schwerspath etc.) mit reinem Wasser, Auflösen des Bleies in verdünnter Salpetersäure, Zusatz von Wasser und Kochen, Filtriren, Auswaschen des Filters, Fällen des stark verdünnten Filtrates mit destillirter Schwefelsäure in grossem Ueberschuss und Erhitzen, Filtriren des sich gut absetzenden Bleisulfates nach dem Erkalten, Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure, zuletzt mit etwas Weingeist, Trocknen und Glühen des Bleisulfates nach Einäscherung des vom Niederschlage befreiten Filters im Platintiegel. Man erhält etwas zu niedrige Resultate, wenn schwefelsaures Bleioxyd abfiltrirt wird und muss deshalb einen Factor 0,690 anwenden bei einem Atomgewicht des Bleies = 103,57. Bei diesem Verfahren entsteht beim Auflösen des Bleiglanzes kein Bleisulfat.

R. Schréder[2]) beschreibt einen in Ungarn angewendeten Röstofen für Bleierze mit separatem Schmelzherde. Wir verweisen auf die durch Abbildungen illustrirte Originalabhandlung.

Die Bleiproduktion in Preussen[3]) betrug 1872 1,080,144 Ctr., davon kommen auf

Brandenburg . . .	145	Ctr.
Schlesien	188,308	„
Hannover	169,584	„
Westfalen	50,986	„
Hessen-Nassau . .	100,161	„
Rheinprovinz . . .	570,960	„
	1,080,144	Ctr.

Zink.

F. A. Thum[4]) lieferte eine ausführliche Beschreibung eines Zinkofens für die Verhüttung von Zinkblende. Bei der für die Zinkgewinnung immer mehr zunehmenden Wichtigkeit der Blende ist es nicht ohne Interesse zu zeigen, wie sich die Röstung derselben vortheilhaft vermittelst der verlorenen Flamme des Reduktionsofens bewirken lässt. Die durch Fig. 17 bis 25 abgebildete Ofeneinrichtung ist mit geringen, der Erfahrung nach empfehlenswerthen Abänderungen dieselbe, welche Verf. im Jahre

---

1) Fr. Mohr, Zeitschrift für analyt. Chem. 1873 p. 144; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 130.

2) R. Schréder, Oesterreich. Zeitschrift für Berg- u. Hüttenwesen 1874 p. 162; Polyt. Centralbl. 1874 p. 832.

3) Zeitschrift für Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1873 p. 181.

4) F. A. Thum, Berg- u. hüttenm. Zeit 1874 Nr. 31 p. 278.

ꞔ auf der Hütte zu Bagillt in Nord-Wales einführte und welche sich da-
t noch jetzt in Anwendung befindet. Fig. 17 und 18 zeigen Durch-
itte eines Doppel-Ofens mit je 84 nutzbaren belgischen Röhren (7 Reihen
.2 Stück), wozu noch die unmittelbar über dem Feuerraum liegenden

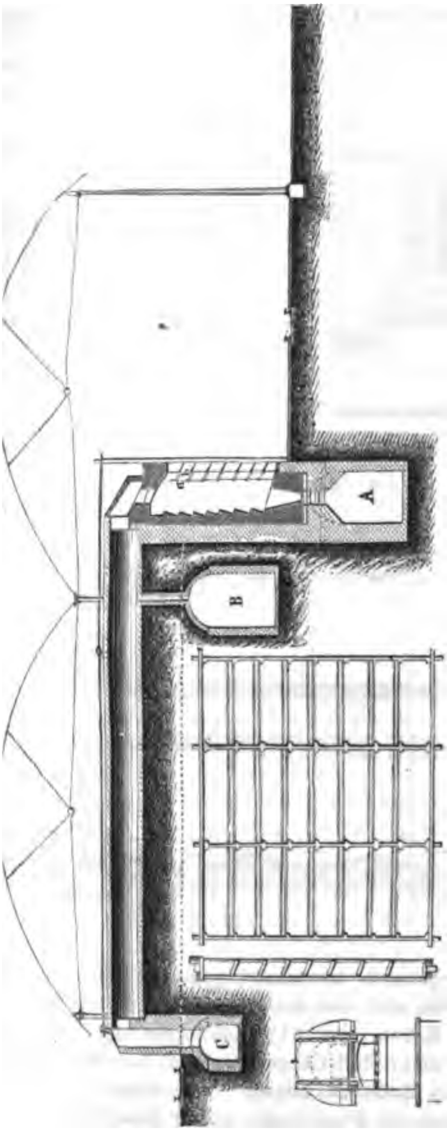


Fig. 20. Fig. 24.

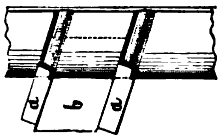


Fig. 22.

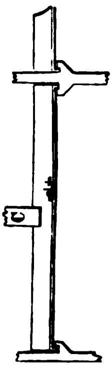


Fig. 23.

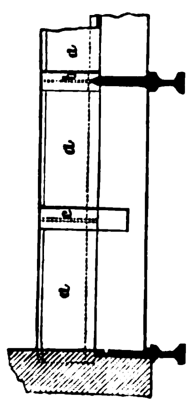


Fig. 21.

9 Schutzröhren kommen. Die Neigung der Röhren (17°) ist eine ungewöhnlich starke und bezweckt der Hauptsache nach eine Erhöhung der Dauer der Röhren, indem dadurch erstens das Abwärtsbiegen derselben vermindert, sowie zweitens die in ihrem Innern aus der Beschickung sich bildende, basische Schlacke nach der Mündung geleitet wird. Durch drei mittelst Thonschiebern regulirbare Füchse zieht die verlorene Hitze direct in den Röstofen und zwar unter Zutritt von Luft, welcher sich durch einen Schlitz

Fig. 18.

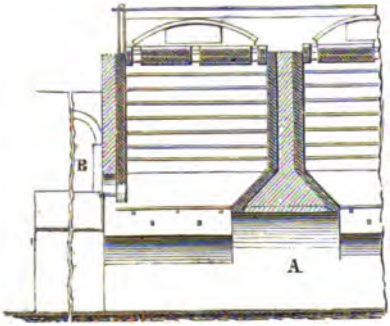


Fig. 25.

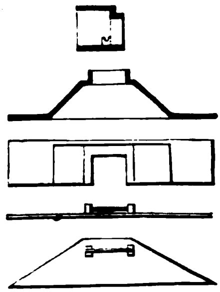
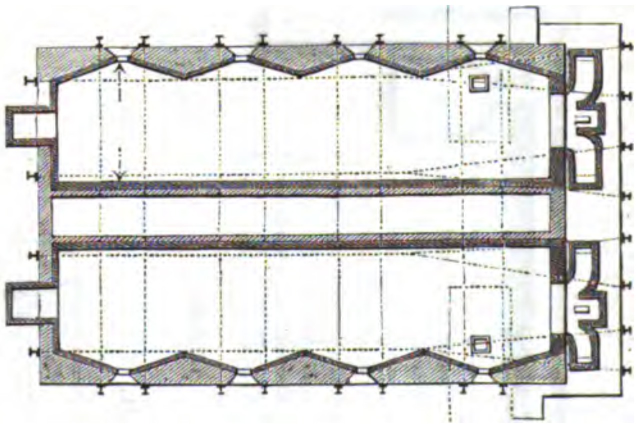


Fig. 19.



in der Abdeckung des Leitungskanals bewerkstelligen lässt. Die Dimensionen des Schmelzofens, welche sich aus den Fig. 17, 18, 20, 21, 22, und 23 ergeben, sind für Röhren von $8^1/_2$ Zoll äusserem Durchmesser ($6^1/_2$ Zoll innerem) und 3 Fuss 7 Zoll Länge (englisch) berechnet und gestatten nur ein Minimum von Zwischenräumen. Der Röstofen (Fig. 19) hat im Lichten 40 Fuss Länge, 10 Fuss Breite und 2 Fuss Höhe von der

Sohle bis zum Schlusse des Gewölbes. Letzteres besitzt nur eine halbe Ziegelstärke. Diese Dimensionen stützen sich auf die Erfahrung, dass erstens die entweichende Hitze fast aller belgischer Zinköfen mit directer Feuerung noch auf 40 Fuss Entfernung genügende Wirksamkeit besitzt, um den Process der Röstung einzuleiten, dass zweitens ein Arbeiter ohne Ueberanstrengung bei 10 Fuss weiter Ofensohle das Röstgut vollkommen durchzuarbeiten vermag und dass endlich 2 Fuss innere Höhe nothwendig sind, um bei dem fast ununterbrochenen Oeffnen der Arbeitsthüren den Zug des Destillirofens nicht allzusehr zu beeinträchtigen. Die Arbeitsthüren, Fig. 25, sind zugleich aus diesem Grunde in Anzahl und Dimensionen auf das äusserste Maass beschränkt.

Die Blende wird jedem Ofen roh zugewogen, nämlich 30—32 Ctr. pro 24 Stunden und passirt in 2 oder 3 Chargen die Röstung, so dass alle 8 resp. 12 Stunden 10—16 Ctr. am äussersten Ende aufgegeben und ein entsprechendes Quantum fertig geröstetes Erz anderseits nach B ausgezogen wird. Von hier gelangt dasselbe nach dem Erkalten zur Beschickung der Röhren und es befinden sich auf solche Weise stets 3 Tagesschargen, nämlich 1) die dem Reduktionsprocesse unterworfene, 2) die erkaltende im Raume B und 3) die in der Röstung begriffene unter den Händen des Arbeiters. Die 5 untersten Röhrenreihen werden zweimal, die beiden oberen nur einmal in 24 Stunden beschickt und zwar die letzteren vorzugsweise mit den metallreichen Nebenprodukten, als Zinkstaub, dem Abstriche und dem Gekrätze aus den Vorlagen. Die Feuerung findet auf 3 Roststäben von $1^1/_2$ Zoll Querschnitte, resp. auf einem Klinkerroste statt. Die Schüröffnung, Fig. 24, wird durch Kohlen und eine Eisenblechthüre geschlossen gehalten. Letztere fällt beim Oeffnen vor die unter die Schüröffnung befindliche Communication mit dem Aschenkanale A und verhindert so das beim Eingeben der Kohlen sonst schwierig zu umgehende Niederfallen und Vermischen derselben mit der Asche. Die Arbeiterbrigade jedes Ofens besteht aus 7 Personen, nämlich aus 2 Schmelzmeistern mit 2 Schmelzgehilfen und 2 Röstarbeitern, welche sich in 12- oder besser 24stündigen Schichten ablösen, sowie aus einem ferneren Gehilfen, welcher nur während der Tageszeit, d. h. hauptsächlich beim Beschicken des Ofens thätig ist.

Als Vortheile dieser Einrichtung gegenüber dem gesonderten Röst- und Reduktionsofenbetriebe sind hervorzuheben: 1) dass die Leistung eines jeden Röstofens sich unmittelbar durch das Resultat der davon abhängigen Reduktionsarbeit controlirt. Der Arbeiter am Schmelzofen, der nach dem Gewichte seiner ausgebrachten Metallproduktion bezahlt wird, sieht natürlich sehr scharf auf eine gute Röstung und bringt etwaige Ungehörigkeiten sofort zur Kenntniss des Beamten. 2) Die Einfacheit, mit welcher sich die Controle über den Erzbestand, das Gattiren der Erze, sowie der Transport des zur Verarbeitung kommenden Theils derselben bewirken lassen; der Röstverlust kommt hier gar nicht in Rechnung, der Transport beschränkt sich nach einmaliger Wägung jeder Charge nur auf die Beförderung derselben zum Röstofen und die bei ihrer Bearbeitung in letzterem Schwierigkeiten verursachenden Blendesorten, welche fast immer auch nachtheilig im Reduktionsofen sich verhalten, gattirt man auf geeignete Weise schon in der Mühle.

3) Die Ersparung an Kohlen. Am Schlusse giebt der Verf. die Betriebszahlen der Hütte zu Bagillt für die Dauer von 12 Monaten. Es geht daraus hervor, dass der Gesammtkohlenverbrauch zur Zeit nicht ganz das $2^1/_2$fache des verhütteten Erzes betrug. Ein solches Resultat ist bei Röstung mit directer Feuerung nicht zu erzielen und es muss hierzu noch bemerkt werden, dass während 24 Stunden jeden Sonntag (auf Verlangen der Hüttenbesitzer) der Betrieb unterbrochen, resp. nicht chargirt wurde; die Heizung der Oefen dagegen musste wenn auch mässig, unterhalten werden. Der Kohlenverbrauch ist daher nicht höher als beim Betriebe des gewöhnlichen belgischen Ofens; auch gehen die Anforderungen an die Qualität, namentlich die Flammbarkeit der Kohle, nicht über die hier gestellten hinaus.

Gegenüber diesen augenfälligen Vortheilen erhebt sich nun wohl selbstredend die Frage, ob bei dem beschriebenen Verfahren die Entschwefelung der Blende genügend vollständig zu erzielen ist, was in Anbetracht des aus den Betriebszahlen der Hütte zu Bagillt sich ergebenden hohen Metallverlustes zweifelhaft erscheinen mag. — Verf. kann diese Frage auf Grund mehrjähriger Erfahrung mit voller Bestimmtheit bejahen. Allerdings hängt die Erlangung eines befrie-

Betriebstage	Verbrauch an:										Zinkproduktion		Gehalt der Beschickung	Verlust
	Thonröhren	Erzen (Rohgewicht)				Kohlen								
		Blende	Galmei	Zinkasche	Summa	Heiz-	Reduktions-	für Dampfmaschine und Potterie	für Schmiede, Bureaux und Laboratorium	Summa	Summa	Proc.		
	Stück	Engl. Tonnen und Centner				Engl. Tonnen und Centner					Tonnen und Centner		Proc.	Proc.
2705	10,106	3476,5	188,13	56,16	3721,14	7141,12	1600,14	510,19	29,7	9282,13	1348,19	36,25	49,80	13,55

nden Röstresultates von gewissen Bedingungen ab, denen indessen unter
nalen Verhältnissen leicht zu genügen ist. Verf. will hier nicht näher
die im Allgemeinen bei der Blenderöstung giltigen Regeln eingehen,
r welchen er nur die richtige Korngrösse des Erzes (dasselbe muss durch
Sieb von wenigstens 64 Maschen auf den Quadratzoll gegangen sein) und
en fleissige Agitation während des Processes hervorhebt; Hauptbedingung
die vollständige Entschwefelung in dem Seite 172 u. 173 abgebildeten
n ist, dass der Betrieb keine Unterbrechungen erleidet. Wird das Feuer
Schmelzofens während 24 Stunden vernachlässigt, wie es — selbst ohne
ksicht auf den Kohlenconsum — an englischen Sonntagen z. B. nicht zu
neiden ist, da die Heizung einer zu geringen Anzahl von Arbeitern über-
en werden muss, so verdirbt nicht allein die in der Röstung begriffene
arge dieses Tages, sondern auch die des folgenden, indem die Temperatur
Röstofens sich während des Stillstandes zu sehr herabstimmt. Regel-
ssige Untersuchungen auf der Hütte zu Bagillt haben gezeigt, dass die
gezogenen Erzposten solcher Tage bis 5 und mehr Proc. rückständigen
wefel enthielten, während dagegen dieser Rückstand bei fortlaufender
beit recht gut auf 1 Proc. und darunter (kalkhaltige Erze ausgeschlossen)
halten werden konnte. Natürlich musste das Metallausbringen darunter
ır leiden und der Unterschied zwischen der Produktion der ersten Tage
r Woche und der der folgenden überstieg nicht selten 1 Ctr. pro Ofen
d Tag.

John Imray[1]) liess sich Verbesserungen in der Construktion
nes Zinkofens (in England) patentiren.

C. Künzel[2]) bespricht das Vorkommen von chlorhaltigem
ink. Eine belgische Zinkhütte hatte vor mehreren Jahren eine bedeutende
antität Zink aus Gekrätzen, die von der Galvanisation, der Verzinkung
s Eisens herstammten und die stets chlorhaltig sind, dargestellt; das er-
ltene Zink war dem Ansehen nach von dem besten walzbaren Zink nicht
unterscheiden und die Analyse erwies darin nur Spuren von Eisen und
lei und doch war dieses Zink vollkommen unwalzbar. Als man schliesslich,
cht wissend weshalb sich dieses Zink nicht walzen lasse, auf Chlor unter-
ıchte, fand man darin 0,2 bis 0,3 Proc.

Die Zinkproduktion[3]) lieferte 1872 in Preussen 1,161,035 Ctr.,
avon kommen auf

Schlesien	650,035 Ctr.
Westfalen	160,854 „
Rheinprovinz . . .	350,146 „
	1,161,035 Ctr.

1) J. Imray, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 749 p. 156.
2) C. Künzel, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 7.
3) Zeitschrift für Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1873 p. 180.

Zinn.

Zur Prüfung der Zinnerze verfährt man nach P. Hartl[1]) auf folgende Weise. Man versetzt ein bestimmtes Gewicht (1—2 Grm.) des Erzes mit seinem vierfachen Gewichte geschmolzenen Cyankaliums in einer Porzellanschale und erhitzt. Nach 15—20 Minuten sind die Oxyde des Zinnes und Eisens vollständig reducirt, und die Metalle am Boden der Schale im schwammigen Zustande vereinigt. Man giesst das Ganze auf eine eiserne Platte, behandelt die nach dem Erkalten sich leicht ablösende Masse mit Wasser, löst den dabei verbliebenen Rükstand in Salzsäure, fällt aus dieser Solution das Zinn durch metallisches Zink, nimmt es nach dem Abwaschen wieder in Salzsäure auf und titrirt es mittelst einer Lösung von doppelt-chromsaurem Kali bei Gegenwart von Jodkaliumkleister.

van Diest[2]) schildert das Zinnerzschmelzen auf Banca.

Platin und Platinmetalle.

Th. Knösel[3]) bespricht die Verarbeitung der Platinrückstände. Es dürfte wohl für manchen Chemiker von Interesse sein, das nachfolgende einfache Verfahren, um aus den Platinrückständen wieder frisches Platinchlorid darzustellen, kennen zu lernen. Während seiner mehr als zweijährigen Praxis in der chemischen Fabrik von Vorster und Grüneberg in Kalk bei Deutz kam Verf. oft in die Lage, diese Arbeit vornehmen zu müssen; er probirte dabei die verschiedensten Methoden z. B. Reduktion mit Zink, Reduktion im Wasserstoffstrome, Schmelzen mit kohlensaurem Natron, bis ihn der Zufall auf das folgende einfache Verfahren führte, bei welchem gleichzeitig sowohl die Niederschläge, als auch die alkoholischen Waschwässer wieder umgewandelt werden. Die Niederschläge kommen in eine Porzellanschale und werden da entweder mit Potasche, Soda oder Aetznatron zusammengebracht, auf dem Wasserbade erwärmt und allmälig die alkoholischen Waschwässer zugegeben. Die Reduktion geht schnell von Statten, und das metallische Platin setzt sich schwammig leicht zu Boden; die Reduktion ist beendet, wenn die überstehende Flüssigkeit fast farblos erscheint; ganz farblos wird sie nie, sondern sie bleibt durch sich bildende organische Substanzen schwach gelb gefärbt; man decantirt das metallische Platin wiederholt mit kochendem Wasser und wäscht es bis zur verschwindenden Chlorreaktion auf einem Filter aus, was ziemlich leicht geht; dann wird es getrocknet, am besten einmal geglüht und ist dann zur weiteren Verarbeitung fertig. Um sicher zu sein, dass im Filtrate kein Platin mehr ent-

---

1) P. Hartl, Chemic. News XXVII p. 183; Dingl. Journ. CCX p. 394.
2) van Diest, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1873 p. 423.
3) Th. Knösel, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1873 p. 1159; Dingl. Journ. CCX p. 189; Chemic. News 1874 XXVIII Nr. 731 p. 280.

halten ist, hat man nur demselben einige Tropfen $(NH_4)HS$ zuzusetzen. Die rückbleibenden Filter lässt man sich ansammeln und verbrennt sie dann zusammen. Um sich zu überzeugen, dass in dem Filtrat kein Platin mehr enthalten ist, sammelte der Verf. eine grosse Menge davon, dampfte sie zur Trockne ein und brachte den Rückstand dann zum Schmelzen. Es zeigten sich dabei nur Spuren von metallischem Platin, die völlig unberücksichtigt gelassen werden können. Das metallische Platin wird mit Salzsäure ausgekocht, um es von den Verunreinigungen, meist nur etwas Eisen und Kupfer, zu befreien und dann in Königswasser gelöst. Diese Lösung lässt sich ebenfalls am besten auf dem Wasserbade vornehmen. Wie gewöhnlich wird das Platinchlorid dann wiederholt eingedampft und am besten mit siedendem Wasser wieder gelöst, um die salpetrige Säure zu entfernen. Zum Schluss bleicht man die Lösung im directen Sonnenlichte. Bei dieser Methode, die jedenfalls die billigste ist, vermeidet man verschiedene Uebelstände; nimmt man bei der Reduktion mit metallischem Zink kein chemisch reines Metall, so bekommt man Blei als sehr lästige Verunreinigung mit in die Lösung; man braucht ferner nicht zu schmelzen und kann die ganze Arbeit auf dem Wasserbade vornehmen. Das Eisen ist auch kein angenehmer Begleiter des Platins, denn nimmt man zu einer Analyse eisenhaltige Platinlösung, so entfernt man, wenn man völlig zur Trockne verdampft, das Krystallwasser des Eisenchlorids, welches sich alsdann kaum in Weingeist löst und dem Kaliniederschlag hartnäckig anhängt, wodurch natürlich ein falsches Resultat erzielt wird.

E. Reichardt[1]) (in Jena) theilt seine Beobachtungen über brüchiges Platin mit. Es kam ihm Platin, ein Stück eines Schwefelsäurekessels, zur Hand, welches sich durch spröde, durch und durch krystallinische Beschaffenheit auszeichnete. Man konnte das dicke Blech sofort zerbrechen und auf dem Bruche zeigte sich krystallinisches Gefüge. Der Kessel (aus welcher Fabrik? d. Red.) war noch neu, wenig im Gebrauche gewesen und bekam an mehreren Stellen Risse, welche sofort Flüssigkeit durchliessen. Das spec. Gewicht des Platins war 20,905; die äussere Fläche desselben war auf beiden Seiten etwas weniger glänzend, wie gewöhnliches Platinblech. Durch Glühen wurde bei aussen gereinigtem Platin kein Verlust herbeigeführt, überhaupt nichts an der Beschaffenheit geändert. Die mehrfach wiederholten Prüfungen auf andere Platinmetalle, mit ziemlich viel Material vorgenommen, ergaben die Abwesenheit derselben. Die weitere Untersuchung bewies als Bestandtheile:

	(a)	(b)	(c)
Platin	99,430		
Kupfer	0,473	0,473	0,452
Eisen	0,013		
Silicium . . .	0,030	0,030	
	99,946		

Es wurden namentlich noch Prüfungen angestellt, ob Schwefel oder

1) E. Reichardt, Archiv d. Pharm. 874 II p. 1123; Dingl. Journ. CCXIII p. 445.

Phosphor zugegen seien, jedoch mit negativem Resultate. Die Verbindung von Schwefel und Platin ist auch nicht glühbeständig und die mit Phosphor verträgt die bei Bearbeitung und namentlich Schmelzung von Platin vorkommenden Temperaturgrade auch nicht. Die kleinen Mengen Kupfer und Eisen sind sicher ohne Einfluss auf die Dehnbarkeit und so kann nur der Siliciumgehalt als abnorm bezeichnet werden. Platin, welches schon seit mehr als 10 Jahren im Gebrauch war und den Glanz noch völlig behalten hatte, ergab nach der hier befolgten Scheidung kein Silicium. Der zuerst zu stellende Einwand gegen die Annahme des nachtheiligen Einflusses vom Silicium richtet sich gewiss auf die äusserst geringe Menge desselben, 1: circa 3000 Platin, allein die bis jetzt bekannten Beobachtungen über das Verhalten von Silicium und Platin beweisen sämmtlich, dass das Silicium selbst in kleiner Menge Sprödigkeit und Härte des Platins bewirkt. In Gmelin's Handbuch [1]) heisst es darüber folgend: „Die Verbindung ist grauweiss, hart, von körnigem Bruche, schwer zu schmieden und zu feilen, ritzt Platin und Eisen und lässt sich durch rasches Abkühlen nicht härten, hat ein spec. Gewicht von 20,5 Boussingault, von 18,3 Berzelius, von 17,5—18,0 Boussingault. Berstet in der Kälte bald unter dem Hammer, ist in der Glühhitze völlig spröde. — Lässt sich weder durch Erhitzen beim Zutritt von Luft, noch durch Cementation mit Braunstein wieder ductil machen. Löst sich in Salpeter schwieriger als Platin, unter Abscheidung einer dicken Rinde von gallertartiger Kieselsäure, welche durch Abdampfen und Aufnahme in Wasser vollständig erhalten, 1 Proc. beträgt." Demnach bewirkt weniger als 1 Proc. Silicium eine solche Sprödigkeit des Platins; vergleicht man damit das Verhalten des Eisens, so kann nach Regnault schon $^1/_{10000}$ Schwefel dasselbe brüchig machen, somit in noch kleineren Mengen, als hier der Siliciumgehalt des Platins, $^1/_{3000}$, beobachtet wurde. Jedenfalls rege, sagt der Verf., dieser Fall zu weiteren Untersuchungen an. Bei der „jetzt üblichen Methode des Schmelzens" könne das Platin um so leichter fremde Bestandtheile aufnehmen [2]).

Die vor längerer Zeit [3]) begonnenen Untersuchungen über die Darstellung des Iridiums und dessen Verwendung zu den Normalmaassen sind von H. Deville, H. Debray und Morin [4]) fortgesetzt worden. Aus der publicirten Abhandlung geben wir einen gedrängten Auszug: Das Platin ist ein so schwerschmelzbares Metall, dass eine etwas beträchtliche Masse desselben, wenn sie etwa einer Feuersbrunst ausgesetzt wäre, nicht schmelzen würde. Wegen dieses Umstandes hat man es zur Anfertigung der

---

1) L. Gmelin, Handbuch der Chemie; 5. Aufl. Bd. III p. 765.

2) Die Pariser Platinfabrikanten wendeten 1867 durchgängig noch die alte bewährte Methode von Wollaston an und nur Johnson, Matthey u. Comp. in London und W. Heräus in Hanau bedienen sich des Deville'schen Verfahrens. Vergl. Jahresbericht 1867 p. 152.

3) Jahresbericht 1861 p. 101.

4) H. Deville, H. Debray u. Morin, Compt. rend. LXXVIII p. 1502 u. 1509; Technologiste 1874 Mai p. 194; Dingl. Journ. CCXIII p. 337; Polyt. Centralbl. 1874 p. 966.

neuen Normal-Metermaasse, welche die französische Section der für diesen Gegenstand bestehenden internationalen Commission im Auftrage derselben für die verschiedenen Länder, welche das metrische System der Maasse und Gewichte angenommen haben, zu liefern hat, gewählt. Das Platin ist aber im reinen Zustande sehr weich, und deshalb muss man es mit einem anderen Metalle legiren, um es härter zu machen. Man kennt nun zwar schon seit langer Zeit eine ziemlich harte Platin-Legirung, nämlich die von den Zahnärzten gebrauchte mit 5 Proc. Kupfer; die erwähnte Commission hat aber einer Legirung von 9 Theilen Platin und 1 Theil Iridium, dem schwerst schmelzbaren Metall, welches man kennt, den Vorzug gegeben. Diese Legirung ist sehr hart, eben so elastisch wie der Stahl, noch schwerer schmelzbar als das Platin und ganz unveränderlich; sie bietet also alle Eigenschaften dar, welche man für das Material zu den Normal-Maassen und -Gewichten verlangen konnte.

Zur Herstellung dieser Maasse und Gewichte waren 250 Kilo der Legirung nöthig; man musste also 25 Kilo reines Iridium darstellen, was mit besonderen Schwierigkeiten verbunden war. Das Platinerz besteht aus Körnern einer Legirung von verschiedenen Metallen, die mit Sand und kleinen Körnern von Osmium-Iridium gemengt sind. Um das Platin daraus auszuziehen, behandelt man es bekanntlich mit Königswasser. Dabei bleibt das nicht angegriffene Osmium-Iridium in Körnern oder Plättchen zurück, gemengt mit anderen Metallen und mit 60 bis 75 Proc. Sand. Indem man diese Masse mit Bleiglätte, Kieselsäure und ein wenig Kohle schmilzt, giebt der Sand mit der Bleiglätte und der Kieselsäure ein Glas, und das Osmium-Iridium, welches schwerer ist, geht in das reducirte Blei; man erhält es in metallischen Körnern isolirt wieder, indem man das Blei in Salpetersäure auflöst. Man muss dann das Iridium daraus ausziehen. Das Osmium-Iridium ist sehr schwer anzugreifen; nur durch Behandlung mit Alkalien im Verein mit kräftigen Oxydationsmitteln kann man es löslich machen. Dazu muss es aber vorher zu einem feinen Pulver zertheilt werden; dies ist jedoch durch Pulverisiren in einem Mörser nicht zu erreichen, da das Osmium-Iridium sehr zähe und hart ist. Die Verf. bewirken die Pulverisirung desselben durch Schmelzen mit Zink. Dabei entsteht unter Entwickelung von Wärme eine Verbindung; man destillirt das Zink aus derselben wieder ab, wobei das Osmium-Iridium als sehr feines Pulver zurück bleibt.

Um dieses Pulver anzugreifen, glüht man es mit salpetersaurem Baryt; die Masse geräth dabei ins Schmelzen und giebt einen leicht zerreiblichen Rückstand, der aus Iridiumoxyd und osmiumsaurem Baryt besteht. Indem man diesen Rückstand in Salpetersäure auflöst und die Lösung der Destillation unterwirft, gewinnt man die Osmiumsäure, welche sich bei 100^0 verflüchtigt und sich in grossen, weissen Krystallen absetzt. Diese Operation erfordert besondere Vorsichtsmaassregeln, weil die Osmiumsäure sehr giftig ist. Die Osmiumsäure muss in hermetisch verschlossenen Röhren aufbewahrt werden. Die bei der Destillation zurück bleibende Flüssigkeit ist roth und enthält salpetersauren Baryt und das Iridiumoxyd; man schlägt letzteres durch Zusatz von Baryt daraus nieder. Das gefällte Iridiumoxyd wird in Königswasser

wieder aufgelöst, und die Lösung mit Salmiak versetzt, wobei das Iridium in Form von sogenanntem Iridiumsalmiak, $JrCl_4 + 2NH_4Cl$, gefällt wird. Dieser wird geglüht und liefert dabei rohen Iridiumschwamm. Derselbe enthält noch etwas Platin, Ruthenium und ein wenig Rhodium. Das so erhaltene Metall wird behufs der Reinigung mit Salpeter geglüht, welcher das Ruthenium und die anderen Metalle oxydirt. Die geglühte Masse wird mit Wasser behandelt, worin das ruthenigsaure Kali sich mit gelber Farbe auflöst. Der Rückstand wird mit Blei geschmolzen, welches die Metalle absondert. Beim Erkalten krystallisirt das Iridium rein aus der Blei-Masse. Man erhält diese Krystalle von fremden Stoffen befreit, indem man das Blei in Salpetersäure und darauf das Platin in Königswasser, welches auf das Iridium nicht einwirkt, auflöst. Die Legirung für die Normal-Maasse erhält man durch Zusammenschmelzen von 1 Theil dieses krystallisirten Iridiums mit 9 Theilen Platin. Diese Schmelzung, welche die stärkste Hitze erfordert, lässt sich sehr gut mittelst des Knallgasgebläses in Tiegeln von gebranntem Kalk ausführen. Statt aber die Tiegel wirklich aus gebranntem Kalk zu bilden, nimmt man geeignete Kalksteinblöcke und lässt in denselben durch Aushauen etc. die als Tiegel (und zugleich als Gussform) zu benutzenden Höhlungen herstellen. Bei der Verwendung eines solchen Tiegels wird zunächst die Kalksteinschicht, welche die innere Oberfläche desselben bildet, indem die Hitze darauf wirkt, gebrannt, und auf der so entstandenen Schicht von kaustischem Kalk schmilzt dann das Metall. Die Kalksteintiegel werden übrigens mit Reifen versehen, damit im Fall des Zerspringens derselben kein Metall verloren gehe. Man hat auf diese Weise wiederholt Barren der Legirung von 50 Kilo Gewicht durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle hergestellt und wird ohne Zweifel noch viel grössere Massen der Legirung auf ein Mal schmelzen können.

Diese Verfahrungsarten können mit grossem Vortheil in der Industrie angewendet werden. Man brauchte das Iridium nur als rohen Schwamm darzustellen. Durch Zusammenschmelzen von Platin- und Iridiumschwamm in den geeigneten Mengenverhältnissen würde man Legirungen erhalten, die höchst schwerschmelzbar und zugleich noch weniger angreifbar als das Platin wären. Die Massen von Osmium-Iridium, welche bisher unbenutzt blieben, würden dann eine Verwendung finden, und das darin enthaltene Iridium würde man zu demselben Preise verwerthen können, wie das Platin.

H. Deville und H. Debray haben nach dem im Vorstehenden beschriebenen Verfahren 87 Kilo reines Iridium für die Meter-Commission dargestellt und aus dem zu diesem Zweck verarbeiteten Rückstande von der Gewinnung des Platins auch 8,2 Kilo reines Osmium gewonnen, welches Deville in der Sitzung der Pariser Akademie vom 1. Juni 1874 vorzeigte. Deville wies bei dieser Gelegenheit darauf hin, dass die Osmiumsäure eine sehr gefährliche Substanz ist und in verschiedener Weise schädlich auf den menschlichen Körper wirken kann, wie daraus hervor geht, dass Debray in Folge der Einwirkung der Osmiumsäure-Dämpfe an den Augen litt, dass bei Deville sehr beschwerliche asthmatische Erscheinungen eintraten, und dass ein dritter Mitarbeiter, J. Clément, einen Hautausschlag bekam, an welchem

er sehr zu leiden hatte. Der General Morin präsentirte der Pariser Akademie in derselben Sitzung den für die Meter-Commission dargestellten, 250 Kilo schweren Barren von Iridium-Platin und beschrieb die Anfertigung desselben. Seinen Mittheilungen entnehmen wir Folgendes. Es handelte sich um die Darstellung einer Legirung von 90 Proc. Platin und 10 Proc. Iridium, wobei eine Toleranz von 2 Proc. mehr oder weniger des letzteren Metalles zugelassen war. Von dieser Legirung waren 250 Kilo darzustellen, und dieses Gewicht derselben sollte nach Vorschrift der Meter-Commission behufs der Erzielung möglichster Gleichmässigkeit durch Schmelzen in einem einzigen Barren vereinigt werden. Das nöthige Platin (225 Kilo) lieferte Matthey in London; Deville constatirte die Reinheit desselben. Der zur Darstellung des Iridiums erforderliche Platinerz-Rückstand wurde durch Vermittelung der russischen Regierung aus St. Petersburg bezogen. Das Schmelzen der Legirung geschah im *Conservatoire des Arts et Métiers* unter der Leitung Tresca's. Man bediente sich dazu des Knallgasgebläses, wendete jedoch statt des Wasserstoffgases Leuchtgas an. Als Schmelzgefäss und Gussform zugleich benutzte man einen mit der erforderlichen Höhlung versehenen Block von derbem Kalkstein. Nachdem Tresca zuvor versuchsweise Schmelzungen mit 5,10 und zuletzt mit 50 Kilo reinem Platin ausgeführt hatte, ging er dazu über, die Legirung zu bilden, und zwar stellte er zunächst zwanzig und einige kleine, 10 bis 15 Kilo schwere Barren derselben dar. Er operirte dabei anfangs mit einem einzigen Gebläse, und nachdem so ein Theil des Platins eingeschmolzen, also ein Metallbad entstanden war, fügte er das übrige Platin, welchem er die Form rinnenförmig gebogener Blechstreifen gegeben, und das Iridium in kleinen Körnern, von welchem er die richtige Menge in diese Rinnen vertheilt hatte, hinzu. Da alle diese Barren gut ausgefallen waren, so beschloss man, zum zweiten Schmelzen der Legirung, nämlich zum Umschmelzen dieser Barren zu neuen, 85 bis 90 Kilo schweren Barren, zu verschreiten. Die ursprünglichen Barren wurden aber für diesen Zweck zunächst zu Stäben von 25 bis 30 Millim. Seite ausgeschmiedet, nachdem man sie zuvor, um die Entstehung von Doppelungen unter dem Hammer zu verhüten, beschnitten hatte. Zur Bildung des ersten der neuen Barren zog man den bekannten Londoner Platinfabrikanten Matthey zu, um dessen Erfahrung dabei zu benutzen, und mit Anwendung von drei Gebläsen wurde in ungefähr $1^1/_2$ Stunden ein Barren von 83 Kilo geschmolzen, und derselbe konnte als vollkommen angesehen werden. Später stellte man mit demselben Erfolge noch zwei andere Barren von ähnlicher Grösse durch Umschmelzen der ursprünglichen Barren her.

Die drei Barren, in denen nun das ganze Gewicht der Legirung vereinigt war, wurden sorgfältig beschnitten und dann mittelst einer hydraulischen Presse zerbrochen, damit man die Homogenität ihres Kornes constatiren konnte; dieselbe wurde als vollkommen erkannt. Andererseits wurde die Masse jedes der drei Barren von H. Deville analysirt; die Analysen ergaben für alle drei Barren dasselbe Resultat, nämlich dass die Masse derselben in 100 Theilen aus 89,44 Platin, 10,370 Iridium, 0,060 Rhodium, 0,130 Kupfer und 0,006 Eisen bestand. Man hatte also nach dem zweiten

Schmelzen bereits alle zu wünschende Homogenität der Legirung erreicht. Die drei Barren wurden nun zu Stäben von 30 bis 35 Millim. Seite ausgeschmiedet, und 137 Kilo der letzteren dann zu 5 Millim. dicken Schienen ausgewalzt, während die übrigen 110 Kilo die Form von Stäben behielten. Diese Stäbe wurden, nachdem sie durch Borax und Waschen mit Säure von den vom Schmieden her ihnen anhaftenden Spuren von Eisenoxydoxydul befreit waren, in Stücke zerschnitten. Mit diesen Stücken wurde dann der zum Einschmelzen der ganzen Masse bestimmte Kalksteintiegel zunächst beschickt, indem man auch die Abschnitzel und ausserdem, da an dem verlangten Gewicht von 250 Kilo noch etwas fehlte, und die Analyse einen Ueberschuss von Iridium in der Legirung ergeben hatte, noch 5 Kilo Platin hinzufügte. Beim Beschicken des Tiegels mit diesen verschiedenen Theilen wurde durch regelmässiges Zwischen- und Uebereinanderlegen derselben auf die Erzielung möglichster Homogenität der Legirung Bedacht genommen. Das Erhitzen geschah durch sieben Gebläse. Das Sauerstoffgas stand unter einem Druck von 0,18 Meter Quecksilbersäule. Nach 43 Minuten, vom Anzünden der Gebläse an gerechnet, war die Beschickung des Tiegels geschmolzen. Man fing dann an, die 137 Kilo der Legirung, welche zu Schienen ausgewalzt waren, einzutragen, was 35 Minuten dauerte. Die Schmelzung der ganzen Masse von 250 Kilo erforderte nur ungefähr 65 bis 70 Minuten. Der Verbrauch von Sauerstoffgas (von der gewöhnlichen, d. h. dem Druck einer Atmosphäre entsprechenden Dichtigkeit) betrug 31 Kubikm., der Verbrauch von Leuchtgas 24 Kubikm., was 12,27 Kubikm. Sauerstoffgas und 9,53 Kubikm. Leuchtgas pro 100 Kilo der Legirung entspricht.

Nach dem Schmelzen liess man das Metall in dem mit seinem Deckel versehenen Tiegel ziemlich erkalten. Dann nahm man den Barren aus dem Tiegel heraus und reinigte ihn durch Waschen mit Wasser und Salzsäure von dem anhängenden Kalk. Er hatte keine vollkommen glatte Oberfläche, sondern zeigte, wie es auch bei den früher erzeugten kleineren Barren der Fall war, an der unteren Fläche und an den Seitenflächen kleine, von dem Eindringen des Metalles in Vertiefungen der Steinfläche herrührende Auswüchse und an der oberen Fläche kleine, warzenförmige Höhlungen von etwa $^1/_4$ Millim. Tiefe einschliessenden Erhöhungen. Da diese kleinen Hervorragungen bei dem späteren Schmieden und Auswalzen der Legirung die Entstehung von Doppelungen hätten veranlassen können, so wurden sie mit einem Stichel entfernt. Bei dieser Arbeit zeigte die Masse des Barrens überall dieselbe Härte; nirgends traf man auf härtere Stellen, welche einen Ueberschuss von Iridium angedeutet hätten. Eben so ist der Klang, welchen der Barren beim Anschlagen giebt, und sein äusseres Ansehen überall gleich. H. Deville hat zwei von verschiedenen Stellen desselben genommene Proben auf ihren Iridiumgehalt untersucht und denselben = 10,28 und 10,30, im Mittel also = 10,29 Proc. gefunden. Der Barren ist 1,14 Meter lang, 0,178 Meter breit und 0,080 Meter dick. Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Masse desselben zur Anfertigung der Normal-Maasse und -Gewichte sich vollständig eignet.

Rud. Böttger[1]) bespricht die Aufbewahrung und Eigenschaften eines auf elektrolytischem Wege mit Wasserstoff übersättigten Palladiumbleches. Die im Jahre 1869 von Graham entdeckte höchst interessante Thatsache, dass metallisches Palladium, wenn dasselbe in einer Volta'schen Batterie als Kathode bei der Elektrolyse schwach angesäuerten Wassers eine Zeit lang functionirt hatte, den an ihm auftretenden Wasserstoff in grosser Menge absorbirt und verdichtet, machte damals bei Physikern sowohl wie bei Chemikern ein wohlverdientes Aufsehen. Aber so folgereich diese Entdeckung auch für die Wissenschaft zu werden versprach, so sahen sich doch bis jetzt nur einige wenige Gelehrte veranlasst, die Versuche Graham's weiter fortzuführen. Ausser Raoult, welcher fand, dass auch dem porösen Nickel, wenngleich in etwas geringerem Grade, bei gleicher Behandlung, die Eigenschaft zukomme, Wasserstoff in sich aufzunehmen, und Saytzeff, dessen Arbeit über die Einwirkung des von Palladium absorbirten Wasserstoffes auf einige organische Verbindungen interessante Thatsachen geliefert, glaubt Verf., und zwar früher noch als die Genannten, der Einzige gewesen zu sein, der seine Erfahrungen über diesen Gegenstand in die Oeffentlichkeit hat gelangen lassen. Da die Jahresberichte des Vereines in Frankfurt a/M. nicht in Jedermanns Hände gelangen, so mag es gekommen sein, dass selbst in der Arbeit Saytzeff's der bereits früher vom Verf. gemachten Erfahrungen mit keiner Silbe Erwähnung geschehen. Dies giebt dem Verf. nun Veranlassung, hier noch einmal und zwar etwas ausführlicher, als es bisher geschehen, auf diese seine Beobachtungen zurückzukommen, einestheils um einige darin später als Irrthümer sich zu erkennen gegebene Facta zu berichtigen, anderentheils einige neue von ihm aufgefundene interessante Thatsachen jenen früheren anzureihen. In seinen früheren, bei ungünstigen Verhältnissen, namentlich in Ermangelung geeigneter kostbarer Palladiumbleche, angestellten Versuchen, befindet sich eine Angabe, dass Palladium für sich schon, ohne mit Wasserstoff beladen zu sein, reducirende Eigenschaften auf gewisse Salzsolutionen zu erkennen gäbe; dies hat sich nicht bestätigt. Dieser Irrthum entstand dadurch, dass Verf. ein dickes Palladiumblech, welches ihm schon oftmals zur Absorption von Wasserstoff bei der Elektrolyse des Wassers als Kathode gedient hatte, glaubte durch schwaches Erhitzen seines Wasserstoffes gänzlich berauben zu können. In der That stellte sich auch heraus, dass dem besagten mit Wasserstoff geladenen Palladiumbleche, wenn es so weit erhitzt wurde, dass aufgetropftes Wasser ein starkes Zischen verursachte, immer noch die Eigenschaft innewohnte, nach 10 Minuten langem Verweilen in einer verdünnten Ferridcyankaliumlösung (1 Decigrm. Ferridcyankalium in 100 Grm. Wasser) diese theilweise in Ferrocyankalium überzuführen, woraus Verf. glaubte folgern zu sollen, dass dem Palladium an sich diese reducirende Wirkung eigen sein müsse. Spätere von ihm angestellte Versuche haben indess gelehrt, dass ein mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech nur nach

1) Rud. Böttger, Poggend. Annal. CX p. 150; Chem. Centralbl. 1874 p. 226.

längerem Glühen bis zur Rothglühhitze seines aufgenommenen Wasserstoffes gänzlich beraubt werden kann. Unter den von ihm geprüften Metallen, gewisse Salzlösungen, insbesondere eine verdünnte Lösung von Ferridcyankalium, von schwefelsaurem Eisenoxyd und von Kalinitrat, nach viertelstündigem Verweilen darin, zu reduciren, hat sich demnach das Palladium an sich als unwirksam gezeigt, dagegen ist dem Arsen, Thallium, Magnesium, Antimon und Tellur diese Eigenschaft in mehr oder weniger hohem Grade zuzuschreiben. Palladium und Nickel haben, nach des Verfs. Beobachtungen, nicht allein die Eigenschaft, bei der Elektrolyse des Wassers, als Kathode functionirend, sich mit nascirendem Wasserstoffe zu beladen, sondern ein auf galvanoplastischem Wege gewonnenes dünnes Kobaltblech und, wenngleich in einem sehr geringen Grade, auch das reine Zinn hat er gleichfalls auf diese Weise mit Wasserstoff beladen können; dagegen verhielten sich folgende Metalle völlig indifferent, d. h. vermochten keinen Wasserstoff in sich zu verdichten: Kadmium, Zink, Aluminium, Kupfer, Indium, Blei, Silber, Quecksilber, Wismuth, Gold, Uran, Osmium, Platin, Chrom und Silicium. Palladium, Nickel, Kobalt und Zinn erweisen sich nicht blos bei ihrer Behandlung mit einer Batterie, als Kathode functionirend, zur Wasserstoffaufnahme geeignet, sondern es lässt sich mit ihnen schon eine schwache reducirende Wirkung beim Einlegen in eine Ferridcyankaliumlösung erzielen, wenn sie mit einem Aluminiumdrahte umwickelt, d. h. zu einem einfachen Volta'schen Elemente combinirt, ungefähr $^1/_4$ Stunde lang in angesäuertem Wasser (einem Gemische von 1 Thl. Schwefelsäure und 6 Th. Wasser) gestanden hatten. Bereits früher hat Verf. darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn man das als Kathode dienende Palladiumblech auf galvanischem Wege zuvor mit locker aufsitzendem sogen. Palladiumschwarz (um eine grössere Oberfläche zu erzielen) bekleide, man im Stande sei, dasselbe in einer weit kürzeren Zeit mit Wasserstoff zu sättigen, als ein blankes Palladiumblech. Drei Quadratcentim. grosse und ca. $^1/_2$ bis 1 Millim. dicke Palladiumbleche haben vorzugsweise zu allen seinen Versuchen gedient. Wenn ein so mit seiner höchst wirksamen Oberfläche vorgerichtetes Palladiumblech während eines ca. halbstündigen Geschlossenseins einer aus zwei stark geladenen Bunsen'schen Elementen bestehenden Batterie als Kathode gedient hat und mit Wasserstoff so zu sagen übersättigt ist, entwickelt dasselbe, nachdem es behende aus dem ausgesäuerten Wasser der Zersetzungszelle herausgehoben und schnell mit zartem Fliesspapiere abgetrocknet wird, in wenig Augenblicken eine fast bis zum Glühen sich steigernde Hitze. Umwickelt man daher das aus dem angesäuerten Wasser gezogene, mit destillirtem Wasser abgespülte und hierauf sorgfältig abgetrocknete Blech ohne Zeitverlust recht fest mit etwas Schiesswolle, so sieht man letztere nach Verlauf von wenigen Secunden explodiren und das Blech 5 bis 10 Secunden lang mit einer ganz schwach leuchtenden Flamme brennen. Ein 1 Millim. dickes Blech, welches im unpräparirten Zustande mit der Hand nicht zu biegen war, krümmt sich dennoch, als Kathode angewandt, während der Elektrolyse angesäuerten Wassers, ziemlich stark und erscheint nach erfolgtem Selbsterglühen in einem noch weit gekrümmteren Zustande; ja nach mehrmaligem Gebrauche dieser Art spaltet es sich in den meisten Fällen der

ganzen Länge nach auf der schmalen Seite. Hinsichtlich der übrigen, höchst bemerkenswerthen Beobachtungen des Verfs. sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Nickel.

In einer eingehenden Arbeit über den Einfluss eines Chlorgehaltes auf die Eigenschaften gewisser Metalle, bespricht C. Künzel[1]) (in Blasewitz bei Dresden) den Einfluss des Chlors auf kupferhaltiges Nickel. Da die Chlorverbindungen der Metalle meist sehr flüchtig sind und sich weit unter der Temperatur verflüchtigen, bei welcher die Darstellung der Metalle erfolgt, wird von den Hüttenleuten angenommen, dass Chlor überhaupt nicht in den Metallen enthalten sein kann und man sucht in einem Metalle von schlechten Eigenschaften eher nach irgend etwas Anderem, als nach Chlor. Verf. hat seinerzeit Gelegenheit gehabt, wenigstens bei drei Metallen (Nickel, Zink und Eisen) die unangenehme Einwirkung eines Chlorgehaltes zu constatiren.

Was das Nickel[2]) betrifft, so verkaufte der Verf. (bekanntlich früher Direktor der Nickelhütte in Val-benoit bei Lüttich) speciell nach Paris, leichter geschmolzenes 20proc. Kupfer enthaltendes Nickel als reines Würfelnickel, welch' letzteres Produkt, hauptsächlich der schlechten Tiegel wegen, die in Paris verwendet wurden, als schwerschmelzbar, schlechter als das 80 Proc. haltende geschmolzene Nickel gefunden wurde. Verf. liess deshalb einmal die Kupfertrennung, die immerhin kostenbringend war, umgehen und gleichzeitig Nickel und Kupfer aus der eisenfreien salzsauren Nickelkupferlösung durch Kalkmilch fällen. Während nun aber Chlornickel aus seinen Lösungen durch Kalk als reines Nickeloxydhydrat gefällt wird, wird Chlorkupfer aus seiner Lösung durch Kalkmilch stets als Oxychlorür niedergeschlagen, man mag erwärmen so viel man will und irgend welchen Ueberschuss von Kalk zusetzen. Lässt man den grünen Niederschlag absetzen, zieht mit dem Heber die Chlorcalciumlösung ab und giebt wiederholt bei überschüssigem Kalke im Niederschlage Wasser auf, mit welchem man den Niederschlag auskocht, so geht bei oft wiederholtem Auskochen seine Farbe von Grün in Braun über, das Kupferoxychlorür verwandelt sich nach und nach in Kupferoxyd. Ob die letzten Reste von Chlorkupfer auf diese Art zu entfernen sind, bezweifelt Verf.; diese Möglichkeit hat auch keinen technischen Werth, denn ein solches wiederholtes (8—10maliges) Auskochen ist praktisch, weil viel zu theuer, unmöglich. Man muss daher von einer solchen Operation einfach absehen, wenn man die Darstellungskosten nicht über den Werth des darzustellenden Produktes zu erhöhen für gut finden sollte.

Um zu zeigen, wie heftig das Chlor dem Kupfer, resp. kupferhaltigen Nickel anhaftet, giebt Verf. eine kurze Beschreibung der Manipulationen, die

1) C. Künzel, Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 p. 6; Dingl. Journ. CCXIII p. 170; Polyt. Centralbl. 1874 p. 462; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 48.

2) Ueber den Chlorgehalt der übrigen Metalle siehe „Eisen" und „Zink".

der Niederschlag auf der Nickelhütte in Lüttich durchzumachen hatte. Der grüne Niederschlag, der also Nickeloxydhydrat, Kupferoxychlorür und einen grossen Ueberschuss von Kalk enthielt, wurde zuerst unter der hydraulischen Presse ausgepresst, um die eingeschlossene Chlorcalciumlösung möglichst zu entfernen, dann in Muffeln bei Rothglut calcinirt, um die Oxyde wasserfrei zu machen. Hierauf wurde das geglühte Produkt zwischen Steinen mit Wasser fein gemahlen und zuerst der Kalküberschuss durch salzsäurehaltiges Wasser vollkommen ausgezogen; hierauf wurden die etwas schwefelsauren Kalk enthaltenden Oxyde mit einer Lösung von kohlensaurem Natron so lange gekocht, bis aller Gyps zersetzt war, und nach dem Auswaschen des schwefelsauren Natrons wurde dann endlich der gebildete kohlensaure Kalk durch salzsäurehaltiges Wasser ausgezogen. Das vollkommen ausgewaschene Oxyd wurde unter der hydraulischen Presse gepresst und nachdem die Oxydplatten durch Zerschneiden in Würfelform gebracht worden waren, bei Weissglut zwischen gestossener Holzkohle reducirt. Bei dieser Operation entwich ein Theil des Kupferchlorürs, und während die Würfel aus reinem Nickeloxyd sich zu compacten Würfeln aus metallischem Nickel reducirten, wurde, in Folge des Entweichens eines Theils des Kupferchlorürs während der Reduktion, aus den Würfeln kupferchlorürhaltenden Nickeloxydes eine schwammförmige Masse oder höchst unregelmässige Würfel erhalten. Das so reducirte kupferhaltige Nickel wurde bei Weissglut in Graphittiegeln eingeschmolzen und in Wasser granulirt, auch hierbei entwich etwas Kupferchlorid, aber nicht alles.

In dem guten Glauben, dass das auf diese Art dargestellte kupferhaltige Nickel vollkommen gut sei, schickte Verf. es an einen Neusilberfabrikanten in Paris, erhielt aber alsbald die Nachricht, dass diese Sendung von Nickel zur Darstellung von gewalztem Neusilberblech vollkommen untauglich sei. Nachdem die beiderseitig gemachten Analysen keinen der gewöhnlichen dem Nickel schädlichen Körper constatirt hatten, zweifelte Verf. erst an der Aussage des Clienten und glaubte, wie dies ja bei der Neusilberfabrikation so häufig vorkommt, dass irgend welcher Fabrikationsfehler, die Verwendung eines schlechten Kupfers oder Zinks, von dem Fabrikanten auf das Nickel geschoben würde, versuchte aber doch auf seinem Walzwerke aus dem incriminirten Nickel Neusilberbleche darzustellen, um die unerklärliche Angabe zu controliren. Zu seinem Erstaunen fand er, dass es wirklich unmöglich war, aus diesem Nickel walzbares Neusilber darzustellen, mit aller erdenklichen Vorsicht verfahren, bekamen die Bleche Kanten- und Längsrisse und es war unmöglich daraus ein gutes Blech zu erhalten. Jetzt erst dachte Verf. an die Möglichkeit, dass dieses kupferhaltige Nickel Chlor enthalten und der Gehalt an diesem die Walzbarkeit verhindern könne. Verf. suchte nach Chlor und fand in dem Produkt 0,13 Proc. und ein anderes Mal 0,18 Proc. Chlor. So viel Verf. erfahren hat, hat man seiner Zeit in Freiberg eine ähnliche Erfahrung gemacht, als man des gedrückten Preises des Kupfervitriols wegen einen Versuch anstellte, den silber- und goldhaltigen Kupferstein durch Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Kalk auf Kupfer anstatt auf Vitriol zu verarbeiten.

Ueber Nickel, seine Produktion und seine Verwendung in

der Industrie und im Münzwesen ist eine lesenswerthe Zusammenstellung[1]) erschienen, auf die wir, seitdem durch die Einführung der Nickelmünzen im Deutschen Reiche das Nickel eine erhöhte Bedeutung gewonnen, besonders aufmerksam machen.

Der „Technologiste"[2]) schlägt vor Neusilber aus 70 Thl. Kupfer, 23 Thl. Nickel und 7 Thl. Aluminium herzustellen. (Welche Vorzüge diese aluminiumhaltige Legirung vor der mit Zink enthaltenen habe, ist nicht gesagt. d. Red.)

F. Wimmer[3]) bringt weitere Mittheilungen über die Nickelgrube Gap in Pennsylvania.[4]) Bis vor wenigen Jahren kam die grösste Quantität des Nickelmetalles der ganzen Welt aus Deutschland, aber die Entdeckung der oben genannten Grube hat den fremden Artikel nicht nur vom deutschen Markte vertrieben, sondern es sind auch beträchtliche Quantitäten davon neuerdings nach Europa ausgeführt. Das pennsylvanische Nickelerzlager ist bis jetzt das einzige hier zu Lande und darf wohl als das grösste angenommen werden, welches auf der ganzen Welt entdeckt ist. Die Grube ist in der Grafschaft Lancaster, Pennsylvania, etwa 3 Meilen südlich von der Gap-Station an der Pennsylvania-Eisenbahn belegen. Es ist dies eine Gegend, reich an Mineralien, auf dem Hochlande, welches Chester und Pequea Valleys von einander scheidet. Ausser dem Kupfer, welches mit dem Nickel in Verbindung vorkommt, finden sich auch in geringer Entfernung nach südlicher Richtung bedeutende Eisen- und Kalksteinlager. Das Vorkommen von Kupfer war hier schon seit vielen Jahren bekannt; schon vor 70 Jahren wurde Kupfer gewonnen, aber der Bergbau wurde niemals mit solcher Kraft und Thätigkeit betrieben, dass er viel Gewinn hätte geben können. Um das Jahr 1856 wurde in dem Kupfer führenden Gesteine Nickel entdeckt, und bis zu der Tiefe, welche die Grube jetzt erreicht hat, waltet dasselbe vor. Erstere beträgt 240 Fuss und die Erstreckung mehrere hundert Fuss. Das Erz ist sehr hart und muss der Bergbau mit Bohren und Schiessen betrieben werden. Eine cornische Wasserhebungsmaschine von 75 Pferdekraft hebt bei jedem Hube $^1/_2$ Barrel Wasser aus der Grube; eine andere fördert das Erz zu Tage. Das Erz ist eisengrau, sehr schwer und in einzelnen Partien das glänzende Kupfererz vorherrschend. Die Menge des gewonnenen Erzes variirt von 400 bis 500 Tons pro Monat. Die Gewinnung und weitere Behandlung dieses Quantums erfordert eine grosse Arbeiterzahl und so sind denn in der Grube und bei den Oefen 175 Hände beschäftigt. Das Erz wird etwa $^1/_2$ Meile weit in Wagen nach den Oefen transportirt, die auf einem sehr hoch gelegenen Terrain placirt wird, von wo aus man das schöne Pequea-Thal übersehen kann. Diese Lage wurde gewählt, damit der Hüttenrauch nicht belästige

---

1) Hannover. Wochenbl. für Handel und Gewerbe 1873 Nr. 36; Dingl. Journ. CCX p. 75.

2) Technologiste 1873 Nr. 395; Les Mondes 1874 Nr. 12 Mars 19; Chem. News 1874 XXIX Nr. 756 p. 230; American Chemist 1874 IV Nr. 11 p. 438.

3) F. Wimmer, Engin. and Mining Journ. XVI Nr. 13; Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 p. 11.

4) Jahresbericht 1873 p. 211.

und weil in der Nähe Kalk- und Quarz-Lager vorkommen. Das Erz wird mittelst Steinbrecher in Stücke von $^1/_2$ Pfund Schwere gebrochen, welche in einer Art Kalkofen mit hohem Schornsteine und 80 bis 90 Tons Inhalt mittelst Holzes geröstet werden. Ein Ofen brennt etwa 6 Wochen, worauf das Erz mit Kalk und Quarz beschickt mittelst Koks auf nickelhaltigen Kupferstein in 8 Oefen durchgestochen wird. Nach dem Walzen geht der Stein nach Camden N. J., um auf Nickel und Kupfer verarbeitet zu werden. Gewöhnlich kostet 1 Pfd. Nickel über 2 Dollars.

Antimon.

A. F. Wendt[1]) schildert die Antimongewinnung in Canada. Antimon wurde in der Grafschaft York, New Brunswick, um das Jahr 1863 entdeckt. Das Erz kommt in den untern Silur-Schiefern vor, in einem niedrigen Rücken, nahezu von Südost nach Nordwest streichend. Zwei Meilen östlich von den Gruben grenzt der Schiefer an Granit und an einen schmalen Ausläufer der Kohlenformation. Der Granit liegt unter den Schiefern, welche einem Wechsel mit den Conglomeraten und groben Sandsteinen der Kohlenformation zu unterliegen scheinen. Das Erz ist Grauspiessglanz und tritt in abgesonderten Gängen mit bestimmten Thon-Saalbändern auf, ähnlich der allgemeinen Schichtung des Landes. Das Streichen ist etwa nordöstlich 55° und das Fallen variirt von 30 bis 50°. Der Gang besteht aus festem weissen Quarz oder einem bläulichen Schiefer, mit einer Unzahl von kleinen Eisenkies-Krystallen angefüllt. Dazu kommt noch eine Verbindung von Quarz und weissem und grauem Calcit, der als Ganggestein in zwei Gruben gefunden worden ist. Die Umgebungen der Gänge sind sehr verschieden, aber wohl begrenzt, das Hangende zeigt öfters Spuren von Bleiglanz. Die Mächtigkeit der Gänge variirt von wenigen Zollen bis zu 6 Fuss, oft ein Netz bildend, welches durch taubes Ganggestein verbunden ist. Auf drei Gruben, die wegen verschiedener Gänge eröffnet sind, findet gegenwärtig nur auf einem Gange Betrieb statt. Das Erz, wie es auf die Ausschlage-Plätze gefördert wird, enthält im Durchschnitt 10 Proc. Stibnit; ausserdem das Mühlenerz und unhaltiges Gestein. Vom Erz Nr. 1 ist einiges sogleich für die Schmelzwerke fertig und wird unmittelbar in Arbeit genommen. Das Mühlenerz wird mittelst Handarbeit auf Blake's Steinbrecher gegeben, der das zerkleinte Erz auf das erste Walzenpaar liefert. Ihr Durchmesser ist 15 Zoll und ihre Oberfläche ist aus drei schmiedeeisernen Bänden gebildet, die sich fest um den gusseisernen Kern der Walzen anschliessen. Die zweite Walze wird durch Reibung mit umgewälzt und steht durch ein Gewicht mit der ersten in Verbindung, die durch eine Vereinigung von Hebeln bezweckt wird. Das natürliche Resultat dieser Einrichtung ist eine ungewöhnlich grosse Produktion an feinem Erz, und da die Gangart härter als das Erz ist,

1) A. F. Wendt, The Engin. and Min. Journal 1873 XVI Nr. 25; Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 p. 237.

eine Anreicherung des feinen Grandes auf Kosten des groben Erzes, folglich ein grosses Verlustverhältniss.

Die Aufbereitung wurde früher durch Krom's Luft-Setzsieb bewerkstelligt, aber diese Methode ist als ungenügend befunden und wieder verlassen.

Die mit dieser Maschine erhaltenen Resultate könnten ohne Zweifel sehr verbessert werden; doch glaubt Verf. nicht, dass es möglich sein wird, Erz und Nebengestein so vollständig von einander zu scheiden und diese Trennung so wohlfeil herzustellen, wie dieses durch eine continuirliche Taucher-Setzmaschine geschieht; auch glaubt er nicht, dass bei irgend einer Form der trockenen Aufbereitung Eisenkiese mit 4,9 specif. Gewichts von Stibnit mit 4,7 specif. Gewicht getrennt werden können, welches Resultat er auf Rittinger's beständig wirkendem Stossherd erreicht habe. Zahlreiche Gruben sind so belegen, um die nasse Aufbereitung zu einer Unmöglichkeit zu machen; für diese würde der Luft-Concentrator eine Wohlthat sein, die nicht hoch genug geschätzt werden kann, weshalb sein Erfinder und dessen Anstrengungen die Maschine zu verbessern die wärmste Anerkennung verdienen.

Die Schmelzung wird durch den Röst- und Reduktionsprocess vollführt, ganz ähnlich der Methode, die auf den Septêmes-Werken in Frankreich seit dem Jahre 1855 ausgeübt ist; der einzige neue Punkt der Verbesserung, welche durch den Verfasser eingeführt wurde, besteht in dem Raffiniren und Schmelzen des Metalls in einer Operation. Das aufbereitete Erz wird in einem Reverberirofen, 40 Fuss lang und 7 Fuss breit, geröstet, dessen Höhe im Mittel 18 Zoll bei 6 Zoll Spannung des Bogens beträgt. Der Feuerungsraum ist 2 Fuss weit und an beiden Seiten des Ofens sind in diagonaler Richtung 10 Thüren angebracht. Die Feuerbrücke ist 6 Zoll hoch und 12 Zoll breit und der Fuchskanal 11 und 16 Zoll im Innern. Der Ofen hält 5 Chargen; drei von 600 Pfd. feuchtem Erz werden in 24 Stunden eingesetzt und ausgezogen. Das Erz verbleibt daher 40 Stunden im Ofen, und wird zwei Stunden vor dem Ausziehen beinahe bis zur Schmelzung erhitzt. Um das Zusammenbacken des Erzes zu verhüten, wird dasselbe alle 5 bis 10 Minuten umgerührt. Der Verlust an Metall beim Rösten beträgt 7,5 Proc., welche sich als Schwefelantimon verflüchtigen, da bei geeigneter Arbeit die Hitze nicht hoch genug ist, um den Rauch zu oxydiren. Beim Rösten erfolgt eine matte graugelbe Mischung des Oxydes, welches eine veränderliche Menge von oxydirtem Schwefelantimon enthält. Der Brennholzverbrauch beläuft sich nur auf $^3/_4$ Cord in 24 Stunden.

Der Schmelzofen ist ein kleiner Reverberirofen mit einer Anzahl Staubkammern zum Sammeln des flüchtigen und oxydirten Metalls. Der Schmelzraum des Ofens ist ausgefüttert mit feuerfestem Thon, hat 5 Fuss im Durchmesser und ist 18 Zoll tief. Die Feuerbrücke ist 16 Zoll weit. Der Rost ist 2 Fuss breit und der Feuerkanal 2 Fuss breit und 18 Zoll hoch. Etwa $^1/_2$ Cord Holz wird bei jeder Charge verbrannt. Der Fluss beim Schmelzen ist rohes schwefelsaures Natron in der Form von Salzkuchen und jede Charge besteht aus 500 Pfd. geröstetem Erz, 100 Pfd. Salzkuchen und 75 Pfd.

harter Holzkohle als grobes Pulver. Das Erz, gemischt mit Holzkohle, wird in dem rothheissen Ofen gleichmässig ausgebreitet und dann mit dem Salz und der Holzkohle bedeckt, die noch übrig geblieben. Das Feuer wird sogleich angeschürt und alsbald tritt eine mächtige Reaktion zwischen den Salzkuchen und der Holzkohle ein; kohlensaures Natron wird gebildet, schweflige Säure und Kohlenoxyd werden frei. So wird eine flüssige Schlackenschicht gebildet, welche das reducirte Metall schützt. In etwa 4 Stunden ist der Ofen zu einer hohen Rothglühhitze gelangt, die sich der Weissglühhitze nähert und die ganze Masse kommt zur Schmelzung und geräth in heftige Aufwallung. Das Kohlenoxyd durchdringt die Schlackendecke und brennt mit einer grünen Flamme. Die Charge wird nun wiederholt gut aufgerührt, bis sie zu einer ruhigen Schmelzung gelangt, in welcher sie $^1/_2$ Stunde beharret, um dem Metall Zeit zu lassen, sich zu setzen. Man lässt dann das Feuer niederbrennen und öffnet die Thüren halb, bis die Oberfläche der Schlacke zur schwachen Rothglühhitze gekommen, dick und breiartig geworden ist. Sie kann alsdann mit einer Zange oder Kratze aus dem Ofen gezogen werden. Gleich nach ihrer Entfernung wird dann die Raffinir-Schlacke, eine Mischung von 25 Pfd. Salzkuchen und 10 Pfd. Holzkohle, über das Metall gestreut und das Feuer wieder stark angefacht. Kohlensaures Salz und Schwefelnatrium werden erzeugt, welche die Unreinigkeiten des Metalls schwefeln und verschlacken. In $1^1/_2$ Stunden befindet sich die Schlacke im ruhigen Schmelzen, sie muss vollkommen flüssig wie Wasser sein. Das Metall wird dann in ein eisernes flaches Gefäss, 25 Pfd. haltend, mit Kellen ausgeschöpft. Es wird Sorge getragen, dass die Schlacke mindestens eine $^1/_2$ Zoll dicke Decke darauf bildet und das Antimon in dem Gefässe nicht eher erstarrt, bis dasselbe gefüllt ist. Die Schlacke muss bis zum Erstarren des Metalls auf demselben bleiben und darf nicht früher zerbrochen werden, bis dasselbe vollkommen kalt ist. Das bei diesem Process erhaltene Metall ist fast ganz chemisch rein und zeigt oberflächlich eine Sternkrystallisation, die den hohen Preis auf dem Markte bedingt.

Die geschmolzene Schlacke hat ein porphyrartiges Ansehen und besteht hauptsächlich aus einem Natronsilicat, Quarz und Schiefer eingemengt enthaltend. Die Raffinir-Schlacke scheint hauptsächlich zusammengesetzt zu sein aus einem Sulfosalze des Antimons und Natriums, aufgelöst oder gemischt mit kohlensaurem Natron. Sie enthält 15 Proc. Antimon, welches durch Schmelzung von 500 Pfd. Schlacke mit 100 Pfd. Eisen ab geschieden wird, und es erfolgt dabei Schlacke, die nur eine Spur von Antimon zeigt. Aus den mit der Schmelzschlacke gemachten Experimenten hat sich Verf. überzeugt, dass das Antimon vortheilhafter extrahirt werden könnte, wenn es mit Eisenerz und Kohle in einem niedrigen Schachtofen geschmolzen würde, da es möglich ist, das Metall im Reverberirofen zu reduciren, nur ist die Schlacke nicht flüssig genug zu machen, damit das Antimon sich absetzen kann. Der Flugstaub enthält reines Oxyd des Antimons und schmilzt sehr leicht, wie das Erz. Zum Schlusse will Verf. noch erwähnen, dass diese Methode des Antimon-Schmelzens wohlfeiler ist, als irgend eine andere bekannte Methode, da kein Tiegel-Zerbrechen zu befürchten und die Quantität des

Brennmaterials, wie der Arbeit, nicht annähernd so gross ist, als bei dem alten englischen Tiegel-Process. Bei gut gebauten Oefen erfolgt ein Verlust an Metall, der 12—15 Proc. nicht erreichen darf, welcher beim Tiegelschmelzen stattfindet, und das producirte Metall ist von viel vorzüglicherer Qualität.

Arsen.

Ueber die Schwefelverbindungen des Arsens ist von A. Gélis[1]) eine ausführliche Arbeit veröffentlicht worden, die wir im Auszuge und durch Notizen ergänzt, mittheilen. Bekanntlich sind drei Schwefelverbindungen des Arsens genauer bekannt; zwei derselben finden sich in der Natur, die dritte ist stets ein Kunstprodukt. Die beiden natürlichen Verbindungen sind: das Realgar, As_2S_2, und das Auripigment, As_2S_3. Das Realgar ist noch nie künstlich erhalten, denn man darf es nicht mit dem Handelsprodukt verwechseln, welches den Namen „künstliches Realgar" trägt; das Auripigment bereitet man in den Laboratorien, indem man eine Lösung von arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff fällt. Die dritte Schwefelverbindung des Arsens ist das Fünffach-Schwefelarsen As_2S_5 oder Arsensulfid. Man erhält dasselbe auf nassem Wege, indem man eine Lösung von Arsensäure mit Schwefelwasserstoff behandelt,[2]) oder leichter, indem man ein Schwefelalkali-Schwefelarsen durch Salzsäure zersetzt.

Unabhängig von diesen drei Produkten nimmt Berzelius noch eine weniger geschwefelte, sehr metallreiche Arsenverbindung an, $As_{12}S$, und eine andere sehr schwefelreiche, As_2S_{13}, deren Existenz jedoch noch nicht bewiesen ist. Keine dieser fünf Verbindungen hat man bis jetzt durch direkte Einwirkung von Schwefel auf Arsen erhalten. Diese Reaktion ist überhaupt sehr wenig studirt.

Das Arsen scheint, wie mehrere andere Metalloide, fast in allen Verhältnissen mit dem Schwefel durch einfaches Zusammenschmelzen sich verbinden zu können, aber man kennt weder die Zahl noch die Natur der Verbindungen, welche sich in diesem Falle bilden.

Es finden sich im Handel, und mehrere Industriezweige verwenden unter den Namen: künstliches Realgar und Auripigment, sächsisches Operment, gelber und rother Arsen, Arsenrubin, eine Anzahl äusserlich verschiedener Produkte, welche in Deutschland durch directe Einwirkung von Schwefel auf arsenige Säure oder metallisches Arsen dargestellt werden; aber diese Produkte haben nur eine scheinbare Aehnlichkeit mit dem natürlichen Realgar und Auripigment, und man besitze von ihnen — sagt der Verf. — nur un-

1) A. Gélis, Annal. de chim. et de phys. (4) XXX p. 114; Les Mondes 1874. 15. Mai; American Chemist 1874 IV Nr. 8 p. 314; Journ. f. prakt. Chemie 1874 VIII p. 89; Dingl. Journ. CCXI p. 23; Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 p. 303.

2) Das ist ein Irrthum; denn aus der wässrigen Lösung von Arsensäure fällt Schwefelwasserstoff bekanntlich nicht Fünffach-Schwefelarsen, sondern es entsteht ein Gemenge von Dreifach-Schwefelarsen und Schwefel.

genaue und verworrene Kenntnisse. Einige Chemiker betrachten mehrere derselben als Oxysulfide, denen des Antimons entsprechend. Alles was man von den Produkten der directen Einwirkung von Schwefel auf Arsen mit Bestimmtheit weiss, ist, dass sie glasiges Ansehen und verschiedene Farben haben, und zwar desto mehr roth erscheinen, je mehr Metall sie enthalten. In welchen Verhältnissen auch diese beiden Körper zusammengeschmolzen werden, stets erhält man eine homogene Masse; man muss also annehmen, dass kein Produkt mit bestimmter Formel auf diesem Wege erhalten werden könne.

Das war auch die Meinung von Berzelius, der sich eingehend mit diesem Gegenstande beschäftigt hat; nach ihm [1]) „giebt Wärme kein Mittel ab, die Schwefelverbindungen des Arsens in ihren verschiedenen Abstufungen von bestimmten Zusammensetzungen zu erhalten“; und er sagt ferner, indem er von der leichten Löslichkeit des Arsens in Schwefel spricht: „dies Factum beweist nicht, dass der Schwefel und das Arsen sich nicht in bestimmten Verhältnissen verbinden, sondern nur, dass alle diese bestimmten Zusammensetzungen in schmelzendem Schwefel löslich sind“. Diese Vorstellung steht mit den Thatsachen, welche Verf. beobachtet hat, nicht im Einklang; es wäre, meint der Verf., richtiger, zu sagen: Die verschiedenen Schwefelverbindungen des Arsens sind in einander löslich. Nachstehende Untersuchung lehrt, dass die Produkte der Einwirkung des Schwefels auf Arsen verschieden sind je nach den Mengen der beiden Körper, die man in Anwendung bringt.

α) *Einwirkung des Schwefels auf Arsen bei überschüssigem Metall.* Wendet man das Arsen im Ueberschusse an, so ist die Reaktion sehr einfach; es bildet sich nur ein einziges Produkt. Dies Produkt ist von allen Arsensulfiden das flüchtigste, und man kann es in einer Glasretorte auf dem Sandbade und selbst über freiem Feuer leicht destilliren. Erhitzt man also in einer Glasretorte eine Mischung von 5 Theilen Arsen und 1 Theil Schwefel, was etwas mehr als ein At. Metall auf ein At. Schwefel ausmacht, so schmilzt letzterer, und fast sogleich geht die Vereinigung unter Wärme- und Lichterscheinung vor sich. Es geht dann in die Vorlage eine schwarze Flüssigkeit über, die bald zu einer rothen, klaren Masse erstarrt. Ungefähr die Hälfte des angewandten Arsens bleibt in der Retorte zurück. Zuweilen wird etwas Metall mit übergerissen, oder es ist, wenn man sich einer zu grossen Vorlage bedient hat, eine kleine Menge des Produkts unvollständig verbrannt, es setzt sich dann ein braunes Pulver von fein zertheiltem Metall oder einer schwefelarmen Arsenverbindung ab. In diesen beiden Fällen ist das Destillat schmutzig; um es zu reinigen, braucht man es nur zum zweiten Male zu destilliren. Verf. nimmt als Vorlage gewöhnlich ein Porzellanrohr von 3—4 Centim. im Durchmesser, welches an dem einen Ende mit einem Pfropfen von Erdreich unvollständig verstopft wird. Die rothe Masse, welche überdestillirt, hat mit dem deutschen Operment keine Aehnlichkeit, sie besitzt weder seine Farbe, noch den Glanz, noch den muschligen Bruch; sie ist

1) Annal. de chim. et de phys. 1819 XI p. 246.

weder glasig noch durchsichtig; sie ist vielmehr eine undurchsichtige, blassrothe, äusserlich der Koralle ähnliche Masse. Ihre Textur ist krystallinisch; man kann sie durch Schmelzen und theilweises Erstarren krystallisirt erhalten, wie man es beim Schwefel und Wismuth macht. Ein Grm. dieser Substanz ergab als mittlere von mehreren Bestimmungen 3,14 Grm. schwefelsauren Baryt, die 29,44 Proc. Schwefel entsprechen. Die Substanz ist also Zweifach-Schwefelarsen von der Formel As_2S_2. — Die Zusammensetzung ist ähnlich der des natürlichen Realgars, welches 29,91 Proc. Schwefel enthält. Die Darstellung dieses Körpers bietet durchaus keine Schwierigkeit, und es sei zu verwundern, dass man ihn nicht schon lange in den Laboratorien dargestellt hat. Das Zweifach-Schwefelarsen, dessen Pulver schön orangeroth gefärbt ist, ist in verdünntem Ammoniakwasser durchaus unlöslich; sehr concentrirtes und warmes Ammoniak macht seine Farbe matter und scheint es zu verändern. Die kaustischen Alkalien greifen es augenblicklich an und verwandeln es in eine braune Masse, welche mit der weniger geschwefelten Arsenverbindung von Berzelius identisch ist.

β) Einwirkung von überschüssigem Schwefel auf metallisches Arsen. Wenn man, anstatt einen Ueberschuss von Metall anzuwenden, den Schwefel vorherrschen lässt, so ist die Reaktion eine andere und verläuft nicht so einfach. Sie bietet eigenthümliche, beachtenswerthe Erscheinungen dar. Berzelius hat schon auf die bemerkenswerthesten Erscheinungen hingewiesen; er hat eine homogene Masse erhalten, in welcher das Arsen mit mehr als dem siebenfachen Gewicht Schwefel verbunden war; er hat ferner festgestellt, dass diese Substanz wie der Schwefel in verschiedenen allotropischen Zuständen vorkommen kann. Diese Angaben sind vollständig richtig. Wenn man in einem Glaskolben ein bestimmtes Gewicht Arsen (z. B. 10 Grm.) mit einem grossen Ueberschuss Schwefel (50—80 Grm.) erhitzt, so vereinigen sich beide Körper, und man erhält eine durchscheinende dünne Flüssigkeit, die sich von dem geschmolzenen Schwefel dadurch unterscheidet, dass sie lange Zeit erhitzt werden kann, ohne dickflüssig zu werden. Beim Erkalten bleibt diese Flüssigkeit homogen und durchsichtig; zuweilen schwimmt etwas Schwefel oben, den man an seiner krystallinischen Beschaffenheit erkennen kann. Lässt man die Flüssigkeit in dem Kolben, worin die Reaktion vorgenommen war, erkalten, so haftet die Masse so fest am Glase, dass man sie, selbst nach dem Zerbrechen des Gefässes nicht gut davon ablösen kann. Am Besten giesst man sie, während sie noch flüssig ist, auf einen kalten Gegenstand mit grosser Oberfläche, z. B. auf Marmor oder in einen grossen Glasmörser; sie wird dann fest und bildet, wenn das Erkalten rasch vor sich gegangen ist, eine elastische Masse, die sich leicht von dem Marmor oder dem Mörser ablösen lässt. Diese Masse ist dunkel gelbgrün gefärbt; sie hat die Consistenz von Kautschuk und lässt sich leicht mit der Scheere zerschneiden. Nach einiger Zeit geht sie in eine andere Modifikation über, verliert ihre Elasticität und wird undurchsichtig (dann löst sie sich auch vom Glase ab). Sie lässt sich pulverisiren, und giebt dann ein schön citrongelb gefärbtes Pulver. Jedoch erfordert die vollständige Umsetzung viel Zeit. Um die Natur dieses Produkts, welches der Verf. mit dem Namen

arsenicirter Schwefel bezeichnet, zu erforschen, hat er folgende Versuche angestellt.

a) *Einwirkung des Ammoniaks auf arsenicirten Schwefel.* In welcher Modifikation auch dieser Körper auftritt, stets wird er durch flüssiges Ammoniak in zwei Substanzen zerlegt. Man erhält einerseits eine gelb gefärbte Lösung, andrerseits einen flockigen, blassgelben Niederschlag. Dieser Niederschlag besteht ganz aus gewöhnlichem Schwefel, löslich in Schwefelkohlenstoff, und beim Verdampfen der Flüssigkeit in Octaëdern krystallisirend. Die Lösung enthält ein Arsensulfid. Um dies zu erhalten, hat man das Ammoniak mit Salzsäure zu sättigen, wobei das Sulfid niederfällt; man sammelt es auf einem Filter, wäscht aus und trocknet es auf gewöhnliche Weise. Ein Grm. dieses Niederschlags gab 3,75 Grm. schwefelsauren Baryt, woraus sich zwischen Arsen und Schwefel das Atomverhältniss von 2 : 5 berechnet. Es ist dies also Fünffach-Schwefelarsen As_2S_5.

Die Trennung durch die Säure ist das einzige Mittel, diesen Körper unverändert zu erhalten. Es gelingt nicht durch Verjagen des Ammoniaks durch Wärme, denn das Ammoniak ist nicht nur, wie man annimmt, ein Lösungsmittel der Arsensulfide, sondern es wirkt, wenn auch in geringem Grade, ähnlich auf diese Körper ein, wie die fixen Alkalien. Diese Einwirkung selbst in der Kälte erfolgt, wenn das Ammoniak concentrirt ist. Es bilden sich Sulfosalze und zugleich oxydirte Arsenverbindungen; immer findet Schwefelwasserstoffentwicklung statt, wenn man diese Lösungen mit einer Säure behandelt. Diese Reaktion wird verstärkt, wenn man in der Wärme operirt; wenn man, anstatt die ammoniakalische Flüssigkeit durch eine Säure zu fällen, nach Verjagung des Ammoniaks die Flüssigkeit zur Trockne eindampft, wie es häufig empfohlen wird, so erhält man beim Schmelzen nicht Fünffach-Schwefelarsen, sondern einen viel arsenreichern, und in Folge dessen mehr gefärbten Körper. Das Pentasulfid hat während des Schmelzens auf die oxydirten Arsenverbindungen eingewirkt, was durch eine merkliche Entwicklung von schwefliger Säure angezeigt wird. Diese secundären Reaktionen, denen man bis jetzt keine genügende Beachtung geschenkt hat, haben natürlich bei allen auf diese Weise ausgeführten Arsenbestimmungen Irrthümer veranlasst.

b) *Einwirkung der Wärme auf arsenicirten Schwefel.* Die Wärme wirkt auf diesen Körper in demselben Sinne ein, wie das Ammoniak. Wenn man ihn in einer irdenen Retorte destillirt, so erhält man zuerst gewöhnlichen, schön gelb gefärbten Schwefel. Die Destillation geht einige Zeit fort, ohne dass die Farbe sich verändert; doch wird der überdestillirende Schwefel fortwährend unreiner, eine veränderliche, aber stets zunehmende Menge von Arsenverbindungen geht zugleich mit dem Schwefel in die Vorlage über, und wenn man die Destillation, ehe sie beendet ist, unterbricht, so hat man: 1) ein Destillat, bestehend aus mehr oder weniger mit Arsen vermengtem Schwefel, fest am Glase haftend; und 2) einen glasigen, durchscheinenden, hyazinthgelben Rückstand, welcher sich leicht von der Retorte loslöst. Unterwirft man die erst übergegangenen Produkte einer zweiten Destillation, so erhält man von Neuem reinen Schwefel, dann arsenicirten Schwefel, und zuletzt

einen glasigen Rückstand, ähnlich dem ersten. Die Zusammensetzung dieses Rückstandes ist verschieden, je nachdem man die Destillation früher oder später unterbricht. Geschieht dies in dem Augenblicke, wo der überdestillirende Schwefel sich merklich zu färben anfängt, so ist der bleibende Rückstand vollständig oder fast vollständig in Ammoniak löslich, und der geringe Rest, wenn überhaupt einer bleibt, ist gewöhnlicher Schwefel. Jener Rückstand besteht dann ganz oder fast gänzlich aus Fünffach-Schwefelarsen. Wird aber die Destillation weiter fortgesetzt, so ist er nicht mehr derselbe, man erkennt leicht, dass das Fünffach-Schwefelarsen durch andere Produkte ersetzt ist. In der That, unterwirft man den Rückstand von Pentasulfid einer neuen Destillation, so destillirt nicht das Pentasulfid über. Die ersten Produkte, welche in die Vorlage übergehen, sind sehr reich an Schwefel. Sie haben verschiedenes Aussehen; anfangs sind sie undurchsichtig und hellgelb, ziemlich von der Farbe des Schwefels, aber trüber; die folgenden sind durchscheinend und ähneln dem Bernstein. Sie haften fest am Glase. Nach diesen Produkten erhält man bei weiterm Fortsetzen der Destillation eine glasige Masse von sehr schönem Aussehen, deren Färbung zwischen hyazinthgelb und rubinroth variiren kann. Die Zusammensetzung dieser Substanz ist verschieden, je nachdem die Destillation ausgeführt ist. Aus zahlreichen Analysen ist zu schliessen, dass sie je nach der Färbung 3—5 Atome Schwefel auf 2 Atome Arsen enthalten. Aus der Bildungsweise aller dieser Körper erkannte der Verf., dass dieselben durch Zersetzung des Fünffach-Schwefelarsens entstanden sind; da jedoch diese Zersetzung bis jetzt noch nicht besprochen ist, so ging Verf., um diese Thatsache ausser Zweifel zu stellen, darauf aus, dieselben Produkte mittelst eines nach bekanntem Verfahren bereiteten Fünffach-Schwefelarsens darzustellen. Zu diesem Zweck fällte er eine Portion krystallisirtes Schwefelarsen-Schwefelnatrium mit Salzsäure; der erhaltene Niederschlag wurde gewaschen, dann getrocknet und endlich destillirt. Dieses Fünffach-Schwefelarsen verhielt sich genau ebenso wie das direkt aus Schwefel erhaltene. Die Destillation gab die schon erwähnten beiden schwefelreichen Produkte und der Rest, welcher in der Retorte zurückblieb, sah genau aus wie der Rückstand beim vorhergehenden Versuche. Dieser Rückstand wurde analysirt: 1 Grm. gab 3,36 Grm. schwefelsauren Baryt oder 46,14 Proc. Schwefel. Das Aequivalentverhältniss war = 2 : 4,01. Die Resultate dieses Versuchs liessen den Verf. momentan an das Vorhandensein eines Schwefelarsens von der Formel As_2S_4 denken. Der Rückstand, zum zweiten Male destillirt, gab indessen noch eine kleine Menge arsenicirten Schwefel, und ausserdem glasige Produkte. Diese in drei verschiedenen Portionen aufgefangenen Produkte gaben bei der Analyse folgende Resultate bei Anwendung von 1 Grm. Substanz:

	schwefelsaurer Baryt	Schwefel in Proc.	Atom-Verhältniss
Erstes Destillat . .	3,211	44,03	2 : 3,75
Zweites „ . .	2,990	41,01	2 : 3,25
Rückstand oder Rest	2,900	39,77	2 : 3,09

Der Rückstand dieser Operation, von Neuem destillirt, änderte seine Zusammensetzung nicht. Diese Analysen zeigen, dass das Fünffach-Schwefel-

arsen sich unter dem Einfluss der Wärme spaltet in Dreifach-Schwefelarsen, in arsenhaltigen Schwefel und in Schwefel:

$$As_2S_5 = As_2S_3 + S_2.$$

Hätte sich eine Schwefelverbindung As_2S_4 gebildet, so würde diese Verbindung die nämliche Spaltung erleiden.

Es wurde oben bemerkt, dass diese Arsensulfide verschiedenes Ansehen haben, das eine sei durchscheinend, das andere undurchsichtig. Ein Grm. des durchscheinenden Produkts auf die gewöhnliche Weise behandelt, gab 5,09 Grm. schwefelsauren Baryt = 62,82 Proc. Schwefel oder das Atomverhältniss von 2 Arsen auf 10,51 Schwefel. Dieser Körper war elastisch und nicht pulverisirbar. Das undurchsichtige Produkt bestand zum grössten Theil aus gewöhnlichem, in Schwefelkohlenstoff löslichem Schwefel. Der unlösliche Theil bildete ein Pulver, welches beim Trocknen auf dem Wasserbade zusammenbackte, dabei durchscheinend und elastisch wurde. Die Analyse zeigte, dass diese Substanz viel reicher an Schwefel war, als das durchscheinende, vorher geprüfte Produkt: 1 Grm. gab 6,22 Grm. schwefelsauren Baryt oder 85,32 Proc. Schwefel oder das Aequivalentverhältniss 1 : 27,28.

c) *Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf arsenicirten Schwefel.* Verf. hat oben angeführt, dass der arsenicirte Schwefel eine gelbe, dem gewöhnlichen Schwefel ähnliche Substanz sei. Anfangs weich und elastisch wie Kautschuk, geht sie nach ihrer Darstellung gar bald in einen andern Zustand über. Zuerst nimmt sie das Aussehen und die Steifheit von Horn an, und zwar beginnt die Veränderung an der Oberfläche und verbreitet sich langsam von aussen nach innen. Will man die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf diese Substanz, während sie noch elastisch ist, untersuchen, so kann man sie geradezu in dem Kolben, der zur Darstellung gedient hat, damit behandeln; dann aber ist die Durchdringung schwierig und die Behandlung dauert lange. Man verfährt, wie Versuche gezeigt haben, rascher, wenn man den Schwefelkohlenstoff auf ein bestimmtes Gewicht der vorher geschmolzenen und in kleine Stücke zerschnittenen Substanz einwirken lässt. In Berührung mit Schwefelkohlenstoff löst sie sich theilweise, und die Flüssigkeit sättigt sich mit Schwefel, indem sie eine gelbe Farbe annimmt. Nach drei oder vier gleichmässigen Behandlungen färbt sich der Schwefelkohlenstoff nicht mehr merklich, und man könnte seine Einwirkung als beendet ansehen. Jedoch ist die Masse noch sehr reich an Schwefel, aber der Schwefelkohlenstoff wirkt nicht mehr wie zu Anfang des Versuchs. Wie oft man auch die Behandlungen wiederholt, das Lösungsmittel entzieht der Masse immer noch ein wenig Schwefel, aber es sättigt sich nicht mehr damit; die gelösten Mengen stehen nicht mehr im Verhältniss zu denen der angewandten Lösungsmittel; es ist keine Lösung mehr, es hat eine Veränderung stattgefunden. Die Folge dieser Thatsache ist, dass der Gehalt an Schwefel in dem Produkt bedeutend variiren kann, je nachdem das Auswaschen mehr oder weniger lange fortgesetzt ist, und dass man, wenn es eine feststehende Zusammensetzung hat, diese nicht bestimmen kann. Die Menge des gelösten Schwefels

grösser, je länger die Berührung der Substanz mit Schwefelkohlen-
auert hat; aber bei derselben Menge Flüssigkeit und derselben Be-
dauer scheint sich diese Menge zu vermindern in dem Maasse, als
tanz an Schwefel ärmer wird. Die mit Schwefelkohlenstoff behandelte,
lte und getrocknete Masse fährt wahrscheinlich fort, sich von selbst
ndern; aber diese Veränderung ist eine sehr langsame, und länger
ahr aufbewahrte Proben gaben bei neuem Behandeln mit Schwefel-
off nur unbedeutende Spuren Schwefel ab. Die rohe Mischung, d. h.
welcher der gewöhnliche Schwefel durch Schwefelkohlenstoff noch
sgezogen ist, scheint viel veränderlicher zu sein. Man kann dies
Verhalten des Schwefels vergleichen. Der geschmolzene und elastische
verwandelt sich ja auch rasch in den gewöhnlichen Schwefel, während
geschmolzene, in Schwefelkohlenstoff unlösliche und mit diesem be-
Schwefel sich lange ohne Veränderung bei gewöhnlicher Temperatur
ann. Jedoch geschieht die Umsetzung der arsenhaltigen Substanz
r als die des Schwefels. Nach Verlauf von 14 Monaten war sie hart,
glasig und leicht zu pulverisiren. Ihr Pulver war schön citrongelb.
Male mit dem fünffachen Gewicht Schwefelkohlenstoff behandelt, gab
ver eine beträchtliche Menge Schwefel an das Lösungsmittel ab, und
r Behandlungen schien es erschöpft, aber der unlösliche Rückstand
reich an Schwefel und Ammoniak schied daraus noch viel Schwefel
Grm. dieses Rückstandes gab 4,87 Grm. schwefelsauren Baryt;
elt also 66,80 Proc. Schwefel, was nach Berechnung des Arsens
ifferenz das Atomverhältniss von 2 Arsen auf 9,27 Schwefel geben
Die Aehnlichkeit dieses Resultats mit denen, welche die Analyse des
einenden, schwefelreichen, durch Destillation des Fünffach-Schwefel-
haltenen Produkts ergab, ist frappant. Dies Produkt, völlig gleich
egenden, hatte das Verhältniss 2 : 10,51 ergeben, Zahlen, die 2 : 9,27
e stehen. Der Verf. ergeht sich nun in Betrachtungen über die
eser Verbindung, hinsichtlich deren wir auf die Abhandlung verweisen.
r Verf. geht nun über zur Betrachtung der im Handel unter den
Operment und Realgar vorkommenden Schwefelarsenver-
n [1]). Das Realgar [2]) ist früher niemals in Frankreich fabricirt
es wurde aus Sachsen und Schlesien importirt, aber seit dem Kriege
es der Verf. auf seinem Hüttenwerk zu Villeneuve-la-Garenne bei
nis, und im Jahre 1872 konnte er gegen 100,000 Kilogrm., die
en Sorten der deutschen Fabrikate durchaus nicht nachstehen, in den
ringen. [3]) In Bezug auf die Natur dieses Körpers herrscht noch die

---

Vergl. Kast und Bräuning, Jahresbericht 1872 p. 195.
Der Verf. verwechselt häufig Realgar und Operment. D. Red.
H. Kolbe macht hierzu im Journal für prakt. Chemie folgende Bemerkung:
m werden gegenwärtig, abgesehen von den Privat-Arsenwerken Sachsens
esiens, aus den fiskalischen Hüttenwerken bei Freiberg in Sachsen, nach
Mittheilung des Directors derselben, des Herrn Geheimen Bergrath Ihle,
och gegen 300,000 Kilo jenes Fabrikats in den Handel gebracht und zum
Theile nach Frankreich abgesetzt."

grösste Ungewissheit. (Wo? D. Red.) Mehrere Chemiker haben ihn analysirt, jedoch einander widersprechende Resultate erhalten. Er enthält zuweilen $1^1/_2$—2 Proc. arsenige Säure beigemengt, die man mit kochendem Wasser ausziehen kann, und man weiss, dass der Rückstand nach dieser Behandlung nur Schwefel und Arsen enthält; aber die relativen Mengen dieser beiden Elemente hat man nicht feststellen können. Laugier hat ein Produkt von rubinrother Farbe analysirt, welches 43,82 Proc. Schwefel enthielt. Des Verf's. Bestimmungen ergaben einen schwankenden Gehalt von Schwefel, aber immer unter dieser Zahl. Folgende Tabelle giebt die hauptsächlichsten Resultate der Analysen und die daraus berechneten Verhältnisszahlen:

	gefundener schwefels. Baryt	Schwefel in Proc.	Verhältniss des As zu S.
Blass hellrothes Handelsprodukt .	2,560	35,10	2 : 2,53
Lebhaft rothes Handelsprodukt . .	2,685	36,33	2 : 2,73
Lebhaft rothes (in dünnen Blättchen durchsichtiges) Handelsprodukt .	2,691	36,91	2 : 2,74
Lebhaft rothes (in dünnen Blättchen durchsichtiges) Handelsprodukt .	2,750	37,03	2 : 2,75
Rubinrothes und durchscheinendes Handelsprodukt	2,958	40,50	2 : 3,10

Alle diese Produkte enthalten viel mehr Schwefel als das natürliche Realgar, welches nur 29,91 Proc. enthält; ihre Zusammensetzung nähert sich mehr der des Operment, welches in Proc. enthält:

Schwefel	39,03
Arsen	60,97
	100,00

Aber sie dürfen nicht mit diesem verwechselt werden, denn alle ihre Eigenschaften lassen schliessen, dass es keine bestimmten Produkte sind. Da sie äusserlich verschieden sind und die Analysen verschiedene Resultate ergeben, so muss man sie als Gemenge betrachten. Die Einwirkung von Ammoniak allein würde schon genügen, diese Frage zu entscheiden. In der That trennt dies Reagens dieselben in zwei Substanzen von verschiedenem Gewicht, in eine unlösliche und eine lösliche. 20 Grm. von jeder in obiger Tabelle erwähnten Substanz gaben mit Ammonflüssigkeit behandelt, eine gelb gefärbte Flüssigkeit und einen Rückstand, welcher bei den einzelnen Proben wog:

1) 5,73 Grm.
2) 5,59 „
3) 5,25 „
4) 4,90 „
5) 3,10 „

Dieser Rückstand war Zweifach-Schwefelarsen, As_2S_2, undurchsichtig und korallenroth. Die mit verdünnter Salzsäure behandelte Lösung gab einen gelbrothen Niederschlag, sehr leicht von dem hellgelb gefärbten Niederschlage von Fünffach-Schwefelarsen zu unterscheiden. Ein Grm. dieser Substanz gab 3 Grm. schwefelsauren Baryt oder 41,10 Proc. Schwefel oder in Verhältnisszahlen 1 : 3,33; sie ist also ein Gemenge von Dreifach- und Fünffach-Schwefelarsen. Geschmolzen und dann destillirt gab dieselbe

: folgende Resultate: Zuerst setzte sich im Halse der Retorte etwas
ab; aber diese Erscheinung, die wahrscheinlich von einer geringen
m Apparat eingeschlossener Luft herrührte, hörte bald auf, und die
estillirte jetzt gleichmässig über. Das Produkt theilte Verf. in drei
Gleich zu Anfang, ehe die einzelnen Partien gesondert gesammelt
beobachtete Verf. ein Kügelchen von Zweifach-Schwefelarsen von
se eines Stecknadelkopfes, welches sich isolirt hatte. Die Resultate
lyse von 1 Grm. von jedem dieser 3 Theile sind folgende:

	Gefundener schwefels. Baryt	Schwefel in Proc.	Verhältniss des As zu S.
rstes Destillat . . .	2,846	39,05	2:2,99
weites „ . . .	3,162	43,80	2:3,71
ückstand in der Retorte	2,945	40,40	2:3,19

ese Resultate sind leicht zu erklären, wenn man dabei auf das, was
er die Destillation der verschiedenen Arsensulfide gesagt hat, Rück-
mmt, und wenn man die aus diesen drei Analysen berechneten Ver-
ahlen mit denen des anfangs erwähnten, durch Fällung der ammo-
hen Lösung erhaltenen Produkts vergleicht. In dem ersten Destillat
sich das Trisulfid mit Spuren von Bisulfid gemengt, was das Ver-
von 2 : 3 auf 2 : 99 herabdrückt. Im zweiten Produkt befindet sich
fach-Schwefelarsen mit einer kleinen Menge Schwefel oder vielmehr
tem Schwefel gemengt, der von der Zersetzung des Fünffach-
arsens herrührt; dies hebt das Verhältniss von 2 : 3 auf 2 : 3,71.
en Produkt nähert sich das Trisulfid wieder der Reinheit. Durch
ion des rothen Operments des Handels erhielt Verf. ganz ähnliche
e, wie bei den mit Hülfe des Ammoniaks ausgeführten Analysen.
stillirte 500 Grm. Realgar des Handels von lebhaft rothem Farben-
s erste Destillat, ungefähr der vierte Theil der ganzen Masse, bestand
ssten Theil aus Zweifach - Schwefelarsen. Die übrigen drei Viertel
in einer andern Vorlage auf und unterwarf sie von Neuem der
rten Destillation. Zu Anfang dieser zweiten Destillation bedeckte
Hals der Retorte wieder mit unbedeutenden Spuren Schwefel. Jeder
le wurde analysirt und gab folgende Resultate:

	Gefundener schwefels. Baryt	Schwefel in Proc.	Verhältniss des As zu S.
Erstes Produkt . . .	2,98	40,87	2:3,24
Zweites „ . . .	3,03	41,70	2:3,35
Drittes „ . . .	2,99	40,87	2:3,24
Viertes „ . . .	2,92	40,19	2:3,14

ese Resultate ähneln denen, welche Verf. mit dem aus der ammonia-
Lösung abgeschiedenen Körper erhalten hatte. In beiden Fällen
ch Abscheidung des Zweifach-Schwefelarsens nur Dreifach-Schwefel-
it sehr geringen Mengen Fünffach-Schwefelarsen gemengt zurück.
lgar des Handels kann also als ein Gemenge von Zweifach- und
-Schwefelarsen angesehen werden und zwar von 2 Molekülen Tri-
f 1 Molekül Bisulfid, da das Fünffach-Schwefelarsen sich nur in

veränderlichen Mengen, welche jedoch 10 Proc. nicht übersteigen, darin befindet.

In einem solchen Gemenge ($2 As_2S_3, As_2S_2$) würden Arsen und Schwefel im Verhältniss von 2 : 2,66 stehen. Obwohl die beiden Arsensulfide, aus denen das Realgar zusammengesetzt ist, in einfachen Atomverhältnissen vereinigt sind, so sind doch diese Verhältnisszahlen offenbar rein zufällig, und Verf. betrachtet daher dies Produkt als ein Gemenge, obwohl dasselbe immer in fast stabilen Verhältnissen auftritt. Es ist also leicht darzustellen. Schmilzt man nun in dem oben angegebenen Verhältniss ein Gemenge dieser beiden für sich dargestellten Sulfide zusammen, so erhält man ein schönes Produkt, welches alle die Eigenschaften der besten Sorten des Realgars besitzt.

Die Fabrikation der verschiedenen Arsenprodukte, wie sie in Deutschland ausgeführt wurde, erhielt um's Jahr 1810 durch Héron de Villefosse eine gewisse Ausdehnung [1]). Die Stellung dieses Hüttenmannes, der damals die Gruben und Hüttenwerke der eroberten Länder beaufsichtigte, gestattete ihm, die Apparate, die man damals zu Geyer in Sachsen und zu Reichenstein in Schlesien anwandte, genau zu beschreiben. Jedoch blieben trotz seiner ausführlichen Beschreibungen noch einige Punkte unklar, die bis jetzt eine zweckmässige Anwendung derselben verhinderten [2]). Die von de Villefosse beschriebenen Apparate, als zur Darstellung des deutschen Realgars dienend, bestehen aus einem Galeerenofen, in dem zwei Reihen Thonretorten aufgestellt sind. Die Masse, mit welcher diese Retorten zu zwei Dritteln gefüllt werden, besteht aus einem Gemenge von Arsenkies und Eisenkies. Die Feuerung, anfangs vorsichtig geleitet, wird 8 Stunden lang unterhalten. Hierauf lässt man den Apparat erkalten, nimmt das Produkt heraus und schmilzt es, so dass man eine homogene Masse bekommt. de Villefosse sagt ferner, dass man dies Gemenge von Kiesen durch ein anderes Gemenge, bestehend aus 3 Theilen gepulvertem Arsen und 2 Theilen rohem Schwefel ersetzen könne. Hier liegt jedoch eine Verwechslung vor. Wenn man unter der Bezeichnung „gepulvertes Arsen“ metallisches Arsen versteht, so ist die Bezeichnung genau und man kommt mit einer solchen Mischung vollständig zum Ziel; aber es scheint nicht so zu sein; de Villefosse spricht nämlich in seiner Beschreibung ohne Unterschied von gepulvertem Arsen oder arseniger Säure. Daraus muss man schliessen, dass er sich in der ursprünglich angewandten Masse geirrt hat, denn man würde mit Schwefel gemengte arsenige Säure in den beschriebenen Apparaten nicht behandeln können, ohne die Arbeitsräume mit so bedeutenden Mengen

1) Héron de Villefosse, De la richesse minérale, Paris 1819.

2) Aber warum sieht sich Herr Gélis nicht in der deutschen Literatur um? Vollständigen Aufschluss über die Fabrikation des Realgars geben ihm folgende Werke: Lampadius, Handb. der allgem. Hüttenkunde II. Theil Bd. 3 p. 228; Karsten, System der Metallurgie IV p. 588; Plattner, Röstprocesse 1856 p. 32; Plattner-Richter, Hüttenkunde 1860 Bd. II p. 322; Br. Kerl, Handb. der Hüttenkunde 1865 Bd. IV p. 524; Br. Kerl, Grundriss der Metallhüttenkunde 1873 p. 396. — D. Redact.

schwefliger Säure anzufüllen, dass alles Arbeiten unmöglich sein würde. Nun entsteht aber nichts dergleichen bei der von de Villefosse beschriebenen Operation; die sich entwickelnde Gasmenge ist schon deshalb sehr gering, weil die Vorlagen nur einige kleine Oeffnungen erhalten, die sich jedoch zu rasch verstopfen, um alle die gasartigen Produkte, die sich nach seiner Behauptung in den ersten Augenblicken der Operation bilden, herauszulassen. Die von de Villefosse angegebenen Gewichtsmengen stimmen mit des Verf.'s Ansichten überein. 3 Theile metallisches Arsen und 2 Theile Schwefel entsprechen 2 At. Arsen auf $2^1/_2$—3 At. Schwefel, und in diesem Verhältniss sind ungefähr diese beiden Körper in dem Realgar vorhanden. Wollte man es mit arseniger Säure darstellen, so müsste das Verhältniss ein ganz anderes sein, denn der Schwefel hätte sich nicht nur mit dem Arsen zu verbinden, sondern auch mit dem Sauerstoff der arsenigen Säure, und 1 Theil arsenige Säure würde dann wenigstens $1^1/_2$ Theile Schwefel erfordern. Das Realgar entsteht sehr leicht durch eine solche Mischung, aber es ist klar, dass man, um diesen Process anwenden zu können, sich eines ganz anderen Apparates als des von de Villefosse angegebenen bedienen müsste; dieser müsste Gelegenheit geben, die Gase aufzufangen und sie zu benutzen. Ohne dies käme das Leben der Arbeiter in Gefahr und es fänden beträchtliche Verluste an Schwefel und Arsen statt, welche wiederum den Preis des Produktes erhöhen und den Process im Grossen auszuführen, unmöglich machen würden. Das Realgar fand nur sehr wenig Anwendung. Heutigen Tages wird es mehr benutzt, und sein Verbrauch nimmt jährlich in grossem Maasse zu. Es dient vorzüglich bei Verarbeitung der Wolle (? d. Redact.), und wird in der Weissgerberei mit Kalk gemengt als Rhusma verwendet.

Zum Schluss seiner Arbeit bespricht der Verf. auch das Operment (Auripigment, Rauschgelb). Dieser Körper gehört eigentlich nicht in diese Untersuchung, denn er lässt sich durch directe Einwirkung des Schwefels auf Arsen nicht darstellen, und man kann ihn eigentlich auch kein Arsensulfid nennen; aber er kommt wie das Realgar aus Deutschland und wird in denselben Hüttenwerken dargestellt. Andrerseits hat man ihn oft mit dem Dreifach-Schwefelarsen oder Auripigment verwechselt. Dies Produkt stellt man durch Einwirkung des Schwefels auf arsenige Säure [1]) dar, es findet jedoch nur wenig Anwendung. Das Operment findet sich im Handel in compacten Massen, schön gelb, oft in's Orange übergehend und fast undurchsichtig. Diese Massen haben den glasigen Glanz wie die arsenige Säure und bestehen, wie diese, aus auf einander liegenden Schichten von verschiedenem Farbenton, welche auf den ersten Blick die verschiedene Zusammensetzung des Körpers und seine Darstellungsweise durch Sublimation anzeigen. Dieser Körper ist nichts anderes als arsenige Säure, durch Schwefelarsen gefärbt; die Analyse desselben ist leicht durch kochendes Wasser auszuführen, welches

---

1) Das Operment stellt man fast durchgängig dar durch Auflösen von Schwefel (bis zu 2 Proc.) oder von Realgar (bis zu 4 Proc.) in schmelzender arseniger Säure und Sublimation der Masse. D. Redact.

die arsenige Säure löst und das Sulfid ungelöst zurücklässt. Guibourt fand, dass es 94 Proc. arsenige Säure und nur 6 Proc. Schwefelarsen enthielt. Bei seinen Versuchen fand der Verf., dass die Menge Schwefelarsen je nach der Farbe zwischen 5 und 20 Proc. schwankte[1]). Es blieb nun noch übrig, zu bestimmen, welchem Schwefelarsen dieser Körper seine Färbung verdanke; denn Guibourt hatte sich diese Frage nicht gestellt. Es wurde nicht schwer, festzustellen, dass das durch kochendes Wasser abgeschiedene Schwefelarsen der Verbindung As_2S_2 entsprach.

Wismuth.

A. Valenciennes[2]) lieferte Beiträge zur Metallurgie des Wismuths. Verf. ging von einem Wismutherz aus, das sich auf den Cordilleren in Bolivien gangförmig findet. Es besteht aus

	a.	b.
Wismuth . . .	22,80	30,05
Eisen	10,20	16,90
Kupfer	9,50	12,15
Schwefel . . .	19,50	16,90

ferner finden sich darin kleine Mengen von Antimon, Silber und Blei. Um den Transport des rohen, noch mit seiner Gangart behafteten Erzes nach Europa zu vermeiden, hat man dasselbe am Orte seines Vorkommens in einem Krummofen zu verschmelzen gesucht, indem man in Ermangelung anderen Brennmaterials ein getrocknetes Moos mit dicker, harziger Wurzel als Brennmaterial benutzte. Man erhielt auf diese Weise Wismuth und einen aus Schwefelwismuth, Schwefeleisen und Schwefelkupfer bestehenden Stein, musste aber das Verfahren aufgeben, weil zu viel Wismuth verloren ging. Der Verf. hat auch solchen Stein verarbeitet, welcher im Mittel nur 18 bis 20 Proc. Wismuth enthielt.

Das pulverförmige Erz wird in einem Flammofen mit ebenem Herde 24 Stunden lang bei dunkler Rothglut geröstet, indem man von Zeit zu Zeit etwas Kohlenpulver auf den Herd wirft und häufig mit eisernen Krücken umrührt. Nach dem Rösten verschreitet man zur Reduktion. Das bei dem Rösten oxydirte Erz wird mit 3 Proc. Kohle und einem aus Kalk, Soda und Flussspath bestehenden Fluss gemengt, und dieses Gemenge wird in einen Flammofen gebracht, dessen Herd zu einem Sumpf vertieft und mit einem Stichloch versehen ist. Beim Beginn der Operation hält man den Schieber geschlossen, so dass die reducirende Flamme die Einwirkung der Kohle auf das Wismuthoxyd befördert, und auch um eine Verflüchtigung dieses Oxydes

1) Nach den Untersuchungen von C. E. Thiel in Darmstadt und M. Buchner in Graz beträgt die Menge der arsenigen Säure im Operment mitunter 97 Proc. D. Redact.

2) A. Valenciennes, Annal. de chim. et de phys. (5) 1874 I p. 397; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 9 p. 426; Chemic. News 1874 XXIX Nr. 755 p. 219.

zu verhüten. Man rührt die Masse während zweier Stunden häufig um; dann öffnet man den Schieber und verstärkt das Feuer, so dass Weissglühhitze erreicht wird. Nachdem wieder zwei Stunden verflossen sind, ist die Masse vollkommen flüssig, und man verschreitet zum Abstechen; man bringt eine mit Lehm überzogene eiserne Kelle unter das Stichloch und öffnet dasselbe, so dass die Masse in die Kelle fliesst, in welcher man sie darauf vollständig erkalten lässt. Man findet dann in der Kelle drei verschiedene Schichten über einander, nämlich unten einen Klumpen von Wismuth, darüber einen aus Schwefelwismuth und Schwefelkupfer bestehenden Stein und oben eine glasige Schlacke, welche das Eisen des Erzes als Silicat enthält. Das so gewonnene Rohwismuth enthält 2 Proc. Antimon und Blei, 2 Proc. Kupfer und Spuren von Silber. Wenn es zur Darstellung von basisch-salpetersaurem Wismuthoxyd verwendet werden soll, so braucht man es nur mit etwas Salpeter zum Rothglühen zu erhitzen, um das Antimon abzuscheiden; das Kupfer, das Blei und das Silber werden in diesem Falle auf nassem Wege abgeschieden. Der von dem Wismuthklumpen getrennte Stein enthielt im Mittel 5—8 Proc. Wismuth. Er wurde pulverisirt und geröstet, und die geröstete Masse in derselben Weise, wie das Produkt vom Rösten des Erzes, verschmolzen. Man erhielt dabei dasselbe Resultat, wie zuvor; nur war der aus dieser zweiten Schmelzung hervorgegangene Stein viel ärmer an Wismuth, enthielt nämlich nur 1—2 Proc. davon. Dieses Wismuth konnte man auf trocknem Wege nicht mehr abscheiden, weil es mit dem Kupfer eine Legirung bildete. Um diese letzten Operationen zu erschöpfen, musste man den nassen Weg anwenden.

Das so erhaltene Produkt rührt, wie erwähnt, von einem ersten Verschmelzen des Erzes her und ist von der Gangart befreit. Es besteht aus einem Gemenge von Schwefelwismuth, Schwefeleisen und Schwefelkupfer. Der Verf. hat zwei Methoden angewendet, um das Wismuth daraus zu gewinnen.

Die erste, directe Methode bestand darin, die pulverisirte Masse ohne vorhergehende Röstung mit Eisen zu behandeln. Man vermengte dieselbe mit 12 Proc. Eisenfeile, 30 Proc. glasiger Schlacke und einer kleinen Menge Soda und brachte das Gemenge in den Flammofen; nach vierstündigem Erhitzen zum Weissglühen war das Ganze in vollem Fluss. Man stach die Masse in eine eiserne Kelle ab, und nach dem Erkalten fand man in derselben einen Klumpen von Wismuth, einen aus Schwefeleisen und Schwefelkupfer bestehenden Stein und eine glasige Schlacke. Das so erhaltene Wismuth enthielt weniger Kupfer, als das bei der vorher beschriebenen Behandlung des natürlichen Erzes gewonnene, aber mehr Antimon. Dieses directe Verfahren gelang gut und führte schneller zum Ziele, als das andere Verfahren; aber das geschmolzene Schwefeleisen griff den Herd des Ofens so stark an, dass es unmöglich war, die Operation fortzusetzen. Man musste also auf dns zuerst beschriebene Verfahren zurückkommen. Das Erz wurde geröstet, mit Flussmittel gemengt und in der oben angegebenen Weise verschmolzen. Das Flussmittel war dem bei dem natürlichen Erz angewendeten ähnlich; man setzte nur etwas Quarzsand hinzu, um die quarzige Gangart

zu ersetzen. Man erhielt dieselben Resultate, wie bei der Behandlung des natürlichen Erzes.

Die Metallurgie des Wismuths bietet, wie sich aus dem Vorstehenden ergiebt, wenn man das Erz aus Bolivia verwendet, eine gewisse Aehnlichkeit mit derjenigen des Bleies dar.

Der Verf. hat auch ein Wismutherz untersucht, welches in Frankreich, nämlich zu Saint-Angel bei Ussel im Departement de la Corrèze[1]) vorkommt. Dasselbe besteht aus einem Gemenge von Wolfram und Wismuthoxyd. Nach verschiedenen fruchtlosen Versuchen, das Wismuth auf trocknem Wege aus diesem Erz zu gewinnen, nahm der Verf. seine Zuflucht zu folgendem Verfahren. Das Erz wurde fein pulverisirt und zweimal mit Salzsäure digerirt. Die Lösungen wurden decantirt, und die freie Säure darin wurde zum Theil durch Soda neutralisirt. Die Flüssigkeit wurde dann in eine grosse Menge Wasser gegossen, wobei ein Niederschlag von Wismuthoxychlorid entstand. Dieser Niederschlag wurde gewaschen und dann in Form eines feuchten Teiges mit Eisenblech in Berührung gebracht. Das dabei reducirte Wismuth wurde getrocknet und dann mit einem alkalischen Fluss geschmolzen. Es enthielt Spuren von Blei und Silber. Der Rückstand von der Behandlung des Erzes mit Salzsäure wurde mit Natronsalpeter geglüht, und die Masse nachher mit heissem Wasser ausgelaugt. Dadurch erhielt man wolframsaures Natron, welches jetzt in der Färberei und Druckerei und sonst noch angewendet wird.

C. Méhu[2]) bringt die Resultate seiner Arbeit über Wismuth und dessen Reinigung, sowie über die Legirungen dieses Metalles mit den Alkalimetallen. Verf. brachte 200 Grm. gepulvertes Wismuthmetall des Handels und 100 Grm. vom Krystallwasser befreites Seignettesalz in einen Thontiegel und erhitzte denselben eine Stunde lang bis zum starken Roth- und selbst Weissglühen und liess dann erkalten. Der am Boden des Tiegels angesammelte Regulus wog 198 Grm., und in der Schlacke waren noch einige Metallkörnchen zu bemerken. Dieselbe Operation wurde, an Stelle des weinsteinsauren Kalinatrons, mit weinsteinsaurem Kali bei 1 oder 2 Aeq. Kali und mit weinsteinsaurem Natron bei 2 Aeq. Natron wiederholt, und jedesmal 198 Grm. Metall erhalten. In der Rothglühhitze verwandeln sich die Alkalitartrate in Kohle und Carbonate, dann in ätzende Alkalien und zuletzt in Metalle, und diese Alkalimetalle vereinigen sich mit dem Wismuth. Das aus dem weinsauren Kali-Natron hervorgehende Gemisch von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron schmilzt leichter als jedes dieser Carbonate für sich. Eine aus Wismuth und einem Alkalimetall bestehende Legirung sieht etwas weniger glänzend und röthlich aus als reines Wismuth. Das Irisiren des Wismuthes thut nicht nur den Augen wohl, sondern ist auch ein Zeichen guter Beschaffenheit des Metalles und deutet auf den ersten Anfang seiner Oxydation hin. Unter Wasser entwickelt die

1) Vergl. die Notiz von Carnot, d. Jahresbericht p. 205.

2) C. Méhu, Annuaire pharmaceut. 1873 p. 23; Dingl. Journ. CCXI p. 187; Chem. Centralbl. 1874 p. 164.

Legirung Wasserstoffgas, in kochendem Wasser stürmisch. Um das Alkalimetall zu beseitigen, schmilzt man die Legirung in einer Porcellanschale oder in einem eisernen Gefässe mit weiter Oberfläche, wodurch sich die Alkalimetalle oxydiren und das geschmolzene Wismuth mit einer flüchtigen Schicht von Aetzkali bedeckt. Wenn alles Alkalimetall oxydirt ist, kommt das Wismuth an die Reihe, und seine Oberfläche überzieht sich mit gelbbraunem Oxyde. In diesem Augenblicke muss man das Metall ausgiessen. Um auch noch die letzte Spur des Alkalimetalles zu beseitigen, schmilzt man mit ein wenig Salpeter. — Zur Reinigung des Wismuthes empfiehlt Verf. folgendes Verfahren. Man schmilzt das Metall in einem Gefässe mit weiter Oberfläche bei einer den Schmelzpunkt bedeutend übersteigenden Temperatur, wodurch ungefähr ein Viertel des Wismuths oxydirt und Arsen nebst Schwefel als Säuren ausgetrieben werden. Darauf lässt man erkalten, reibt den Rückstand zu Pulver, vermengt dasselbe mit kohlensaurem Kali ($^1/_4$ vom Gewichte des in Arbeit genommenen Metalles), Kohle und getrockneter Seife, füllt damit einen Tiegel zu etwa $^5/_6$ seines Rauminhaltes an, giebt noch so viel Kohlenpulver hinzu, bis der Tiegel ganz voll ist, bedeckt ihn und setzt ihn eine Stunde lang der Rothglühhitze aus. Man giesst nun entweder das Metall aus, oder besser man lässt den Tiegel erkalten, und findet dann am Boden den alkalimetallhaltigen Regulus, den man auf die bereits angegebene Weise von diesem Gehalte befreit.

Ueber ein Lager von Wismutherzen in Frankreich macht A. Carnot[1]) eine Mittheilung. Dasselbe befindet sich bei Meymac, *Dép. de la Corrèze*, und besteht hauptsächlich aus Wismuthoxyd und Wismuthcarbonat, welche Erze von geringeren Mengen metallischen Wismuths und Schwefelwismuths begleitet sind. Neben diesen Mineralien enthält der Erzgang ziemlich bedeutende Mengen von Wolfram, welcher in der Tiefe durch Scheelit und Wolframsäurehydrat ersetzt wird; ausserdem findet man Mispickel, Pyrit, Brauneisenstein, Weissbleierz, Anglesit, Pyromorphit und Wulfenit. Das Wismutherz wird mit Salzsäure behandelt, das Wismuth aus der Lösung durch Eisen niedergeschlagen, unter einer Kohlendecke im Graphittiegel zusammengeschmolzen und endlich in bekannter Weise von Arsen und anderen Verunreinigungen befreit.

Quecksilber.

Adolf Patera[2]) beschreibt ein neues Verfahren der Quecksilbergewinnung. Kein anderes Metall wird mit so grossen Verlusten verhüttet, wie sie bei der Gewinnung des Quecksilbers stattfinden. In Almaden gewinnt man nach Kerl nur $^1/_3$ bis $^1/_4$ des Metallinhaltes, was

---

1) A. Carnot, Bullet. de le soc. chim. 1874 XXI Nr. 3 p. 113; Chemic. News 1874 XXIX Nr. 747 p. 132; Dingl. Journ. CCXI p. 347; Polyt. Centralbl. 1874 p. 395; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 302.

2) Adolf Patera, Oesterreich. Zeitschrift für Berg- u. Hüttenwesen 1874 p. 162; Polyt. Centralbl. 1874 p. 833.

einem Abgange von 66 bis 75 Proc. entspricht. In Idria betrug nach dem amtlich veröffentlichten Rechenschaftsberichte der Quecksilber-Abgang bei den Flammöfen im Jahre 1870 46,7 Proc., im Jahre 1871 37,1 Proc., im Jahre 1872 48,25 Proc., bei den Schachtöfen 1870 59 Proc., 1871 75 Proc., 1872 74 Proc. Bei den Muffelöfen, in welchen blos die reichsten Erze und Hüttenprodukte verarbeitet werden, betrug der Abgang im Jahre 1870 6,89 Proc., im Jahre 1871 9 Proc., 1872 9 Proc. Bei den Werken in Californien soll es nicht besser gehen. Diese grossen Verluste sind nicht nur in ökonomischer Hinsicht höchst beachtenswerth, sondern verdienen auch vom humanitären Standpunkte die vollste Berücksichtigung; denn ein grosser Theil dieser Verluste entsteht durch Verflüchtigung des Quecksilbers, dessen Dämpfe bekanntlich auf den menschlichen Organismus in hohem Grade schädlich einwirken.

Der Verf. stellte sich schon vor längerer Zeit die Aufgabe, den Quecksilber-Gewinnungsprocess so einzurichten, dass den beiden erwähnten Rücksichten möglichst Rechnung getragen werde. Er verfolgte anfangs die Idee, das Quecksilber *auf nassem Wege* zu gewinnen, und versuchte dabei zuerst, dasselbe durch Kupferchlorid (Magistral) in Chlorquecksilber zu verwandeln, und dieses durch unterschwefligsaures Natron auszuziehen; diese Versuche wurden aber bald aufgegeben, weil das Schwefelquecksilber sich nur sehr langsam in Quecksilberchlorür verwandelt. Es wurde dann die von R. Wagner vorgeschlagene Extraktion des Schwefelquecksilbers durch natronhaltiges Schwefelnatrium in Betracht gezogen [1]). Der Zinnober löst sich nun allerdings in einer concentrirten Lösung von natronhaltigem Natriumsulfhydrat, wenn das Verhältniss richtig getroffen ist, schnell und vollständig auf; aber durch Verdünnen mit Wasser wird das Quecksilber als schwarzes Schwefelquecksilber wieder abgeschieden. Schon dieser Umstand allein lässt das Verfahren, welches im Kleinen wirklich verlockend günstige Resultate giebt, als zur Anwendung im Grossen wenig geeignet erscheinen. Ausserdem muss das Erz fein gemahlen werden, sonst fallen die Rückstände zu reich aus; die Schwefelnatriumlösung muss ziemlich concentrirt angewendet werden, sonst ist sie wenig wirksam; sie muss auch in ziemlichem Uebermaasse in Anwendung kommen. Diese Umstände und die Erwägung der bedeutenden Schwierigkeiten, welche die Ausführung dieses Verfahrens im Grossen darbieten würde, führten den Verf. zu der Ueberzeugung, dass die Gewinnung des Quecksilbers aus den Erzen von Idria mittelst dieses Verfahrens nicht mit Vortheil auszuführen ist, und er kehrte wieder zu der Gewinnung dieses Metalles *auf trockenem Wege* zurück.

Forscht man nach den Ursachen der grossen Quecksilber-Verluste bei den gegenwärtig gebräuchlichen Methoden, so findet man dieselben in folgenden Umständen: 1) Werden die Erze bei den Flammöfen als Gries und Stufen, bei den Schachtöfen ausschliesslich als Stufen, ja sogar als Wände aufgegeben. Es bleibt daher sehr häufig im Innern der Stücke Zinnober unzersetzt zurück, obwohl man, um dies zu vermeiden, 2) eine sehr hohe

1) Jahresbericht 1865 p. 216; 1872 p. 214.

Temperatur anwendet. Die Quecksilberdämpfe werden durch die Hitze sehr expandirt und sind dann schwer zu condensiren. 3) Bei den in Idria gebräuchlichen Schacht- und Flammöfen lassen sich die Temperatur und der Luftzug nicht dem Bedürfniss entsprechend reguliren; es wird ein Uebermaass von atmosphärischer Luft sammt den Verbrennungsprodukten des Feuerungsmaterials und der Kohlensäure aus den Erzen, mit den ohnedies sehr expandirten Quecksilberdämpfen gemengt, durch die Condensatoren gejagt, was die Verdichtung des Quecksilbers ungemein erschwert. 4) Ein sehr bedeutender Theil des Verlustes wird dadurch bewirkt, dass das poröse Mauerwerk der Flamm- und Schachtöfen die Quecksilberdämpfe einsaugt. Das im Mauerwerk enthaltene Metall kann erst am Ende mehrerer Campagnen bei Neuherstellung des Ofens mit grossen Kosten und Abgängen theilweise wieder gewonnen werden. 5) Die angeführten Manipulationsverhältnisse bedingen sehr weitläufige Condensationsräume, in welchen natürlicher Weise viel durch Verzettelung verloren geht.

Hat man die Ursachen der Abgänge erkannt, so ist die Abhülfe leicht: 1) Man zerkleinere die Erze. 2) Man wähle einen Ofen, in welchem die Temperatur und der Luftzutritt geregelt werden können, bei welchem 3) die Verbrennungsprodukte des Feuerungsmaterials nicht in die Quecksilber-Condensatoren eintreten, und welcher 4) kein Quecksilber einsaugen kann; dann wird sich auch der Punkt 5), die Nothwendigkeit der weitläufigen Condensations-Vorrichtungen, von selbst beheben.

Nach diesen Principien construirte der Verf. einen Apparat, mit welchem er die ersten Versuche im Kleinen machte. In einem tragbaren Ofen war in horizontaler Lage ein gusseisernes Rohr von $1^1/_2$ Schuh Länge und $2^1/_4$ Zoll Weite angebracht. Dasselbe stand am vorderen Ende mit einem gleich weiten gläsernen Rohre von 2 Schuh Länge in Verbindung, so dass dieses eine Verlängerung des eisernen Rohres bildete. Auf das gläserne Rohr folgten mehrere Woulf'sche Apparate und Röhren, und am Ende des Apparates war ein Exhaustor (ein Fass, aus welchem man Wasser ausfliessen liess) angebracht, welcher die Luft langsam durch den ganzen Apparat saugte. Etwa 3 Zoll vom Ofen entfernt war in das Glasrohr ein Thermometer eingesenkt, und an anderen Theilen des Apparates waren ebenfalls Thermometer angebracht, damit man die Temperatur während der Operation beobachten könne.

Der erste Versuch bestand darin, dass man bestimmte, wie weit die Zerkleinerung gehen muss, damit das Quecksilber bei niedriger Temperatur möglichst vollständig aus dem Erze ausgetrieben werde. Es wurden Quecksilbererz-Proben von einem Halte von 1—2 Proc. in verschiedener Korngrösse in einem Porcellantiegel über der Gasflamme mässig erhitzt, so dass der Tiegel noch nicht zum Glühen kam. Nach einstündigem Erhitzen wurde das Erz fein gepulvert und auf Quecksilber probirt. Bei Hanfkorngrösse des Erzes war das Quecksilber nach einer Stunde noch nicht entfernt; bei der Korngrösse des gewöhnlichen Streusandes konnte aber nach einstündigem Erhitzen in einer Menge von 10 Grm. Erz kein Quecksilber mehr nachgewiesen werden. So weit wird man daher mit der Zerkleinerung des Erzes

gehen müssen. Das so vorbereitete Erz wurde in Glühschiffchen von Eisenblech in das eiserne Rohr eingebracht. Die Temperatur wurde so niedrig erhalten, dass man kein Glühen des Rohres bemerken konnte, etwa 400 bis 500°. Das Thermometer im Glasrohre, 3 Zoll vom Ofen entfernt, stieg auf 70 bis 80°, und hier condensirte sich der grösste Theil des Quecksilbers; am Ende des Rohres war schon wenig mehr zu bemerken. Die Thermometer an den übrigen Theilen des Apparates zeigten keinen Unterschied gegen die gewöhnliche Lufttemperatur.

Es geschah öfter, besonders bei reichen Erzen, dass, wenn die Temperatur im eisernen Rohre stieg, kleine Mengen von Quecksilber der Richtung des Luftstromes entgegen aus dem hinteren Ende des eisernen Rohres entwichen. Um auch diesen möglichen Quecksilberverlust zu vermeiden, und um den Arbeiter vollkommen vor den schädlichen Einflüssen des Quecksilbers zu schützen, brachte der Verf. daher an dem hinteren Ende des Rohres einen Verschluss an, bestehend in einer übergeschobenen Kapsel von Eisenblech. Diese Kapsel war aber in der Mitte ihrer Basis mit einem Loche versehen, und in demselben war eine kurze, engere Röhre befestigt, von welcher ein übergeschobener Kautschukschlauch in ein untergestelltes Gefäss hinabhing. Die Luft drang nun also durch den Schlauch in das eiserne Rohr, und das etwa zurücktretende Quecksilber konnte sich in dem Gefäss ansammeln. Durch den Verschluss wurde auch erreicht, dass nur so viel Luft zutreten konnte, als zur Verbrennung des Schwefels im Zinnober nothwendig war, was aus dem oben angeführten Grunde sehr wichtig ist.

Zu jedem Versuche wurden 4 Pfd. Erz verwendet. Das zerkleinerte, sehr genau probirte Erz wurde in Partien von je $^1/_2$ Pfd. in das eiserne Rohr gebracht und dort eine Stunde lang mässig erhitzt. Der grösste Theil des Quecksilbers sammelte sich, wie gesagt, in dem gläsernen Rohre an. In dem Woulf'schen Apparate waren zwar auch geringe Mengen von Quecksilber nachweisbar; diese wurden aber bei der Beurtheilung des Erfolges der Versuche nicht berücksichtigt, sondern es wurde nur das in dem Glasrohr angesammelte Metall als wirklich ausgebracht angesehen. Der Verf. erhielt auf diese Weise aus einem Erze mit einem Quecksilbergehalte von 2,8 Pfd. per Centner 85,7 Proc. des darin enthaltenen Quecksilbers. Bei reicheren Erzen erhielt er 91, 94 und noch viel mehr Procent. Das erhaltene Metall war nur sehr wenig durch kohlige Substanzen verunreinigt. In den Rückständen war nach einer Stunde Arbeitszeit kein Quecksilber mehr nachzuweisen. Durch diese Erfolge der Versuche war bewiesen, dass die Gewinnung des Quecksilbers im Grossen nach demselben Princip ebenso vortheilhaft vor sich gehen müsse, sobald die Bedingnisse des Gelingens conform mit den Versuchen im Kleinen eingehalten werden. Aehnliche Röhrenöfen werden in Gasanstalten, bei der Schieferöl-Gewinnung etc. angewendet; die Feuerung ist keine complicirte, weil die erforderliche Temperatur keine hohe ist. Der Verschluss ist nicht schwierig herzustellen, weil kein Druck ausgeübt wird. Die Herstellung des Luftzuges ist auch höchst einfach; man braucht nur das Ende des Condensators wieder in die Esse des Röhrenofens zurückzuführen und den Luftzug durch Klappen zu reguliren.

m sich die Priorität der Idee zu dieser Quecksilber-Gewinnungs-
e zu wahren, erwirkte der Verf. sich im Sommer 1871 ein öster-
ges Privilegium und stellte zugleich die Beschreibung des Verfahrens
erreichischen Finanzministerium zur Verfügung. Sein Vorschlag blieb
t so gut wie unberücksichtigt. Da er dies dem Umstande zuschrieb,
r Praktiker häufig mit einem gewissen, bisweilen auch nicht unge-
tigten Misstrauen auf solche Laboratoriums-Versuche hinblickt, so
r nach demselben Princip einen Apparat zusammen, in welchem man
össere Erzpartie (1 Ctr.) auf ein Mal verarbeiten, und welcher gleich-
Modell für den bei einem currenten Betriebe anzuwendenden Apparat
kann. Dieser Apparat ist in unserer Quelle ebenfalls beschrieben und
let. Er enthält statt des gusseisernen Rohres des kleinen Apparates
förmiges eisernes Muffelrohr und statt der Glasröhre ein aus drei an
r gefügten Theilen bestehendes Condensationsrohr, dessen dem Ofen
t liegender schmiedeeiserner Theil durch Wasser gekühlt wird, und
untere Seite nach dem vom Ofen abgewendeten Ende hin schräg
geht und hier mit einer durch Quecksilber abgesperrten Röhre zum
des Quecksilbers versehen ist, während das übrigens geschlossene
es Rohres oben mit einem System von Thonröhren verbunden ist,
man mit der Esse in Communication setzt. Die von dem Verf.
sem Apparate ausgeführten Versuche ergaben ebenfalls günstige
e.

e Hauptvortheile eines solchen Apparates sind: 1) ein Quecksilber-
gen von 80—90 Proc.; 2) die Reinheit des ausgebrachten Queck-
durch Vermeidung der Stuppbildung; 3) die Einfachheit und darum
lheit der Condensationsvorrichtung; 4) die Möglichkeit der Ver-
g der aus dem Schwefel des Zinnobers entstandenen schwefligen Säure
rikation von Schwefelsäure; 5) die Unschädlichkeit des Processes für
ndheit der Arbeiter.

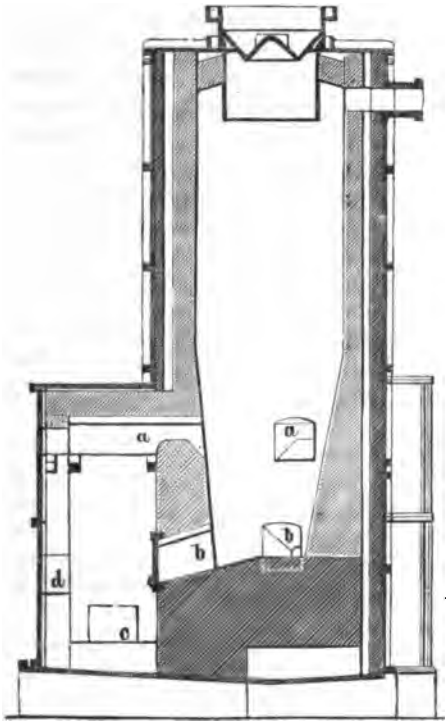
dolf Exeli[1]) beschreibt den gepanzerten Schachtofen in
Zur Verminderung der durch Eindringen in das Ofengemäuer statt-
n Metallverluste wurde im Jahre 1871 zu Idria ein mit Gusseisen-
gepanzerter horizontaler oder sogenannter Alberti'scher Flamm-
ch der Angabe des ehemaligen Hüttenadjuncten Silver Miske
gepanzerter Schachtofen nach der Angabe des Verf.'s ausgeführt[2]).
achtofen ist durch Fig. 26 bis 29 dargestellt. Er ist für Holz-
g eingerichtet, mit drei Feuerungen *a* und drei Zugöffnungen *b* ver-
Der Raum zwischen der unteren Auszugöffnung *c* und der oberen *b*
m Abkühlen der aus *b* gezogenen Brandrückstände und dadurch zu
nden Erwärmung der unter den Rost gelangenden Verbrennluft. Die
ei *d*, welche nur während des Ziehens geöffnet wird, dient dazu, dass

Adolf Exeli, Erfahrungen im berg- u. hüttenm. Maschinenwesen von
milek, 1872 p. 210; Polyt. Centralbl. 1874 p. 236.

Auch über die Construktion der Muffelöfen für Quecksilbergewinnung
liegen Mittheilungen von Ad. Exeli vor; vergl. Polyt. Centralbl.
48.

man mit dem Gezähe zu der Zugöffnung *b* gelangen könne. Die Gicht hat oben Wasserverschluss. Sowohl der gepanzerte Flammofen als auch der Schachtofen erhielt eine neue, von dem Verf. construirte Condensation, welche aus drei Touren 18zolliger schenkelförmiger Röhren besteht, die in untenstehende Gusskästen münden, so dass die Condensationsprodukte Gelegenheit haben, ununterbrochen abzufliessen. Die in den Condensationsröhren angebrachten Putzscheiben *e* werden hinab gestossen, und so die Röhren auch während des Betriebes der Oefen von allen Stuppansätzen befreit. Es ist bei dieser Condensation das sehr gesundheitsschädliche sogenannte Kehren, d. i. das Einsteigen und Reinigen der Röhren, wie es bei den Alberti'schen Oefen noch gegenwärtig geschieht, beseitigt. Auch ist eine Einstellung des Betriebes behufs „Hebung" des Quecksilbers und der Stupp nicht erforderlich, da aus den Sammelkästen wann immer Stupp und Quecksilber gehoben werden kann. Selbstverständlich sind die Sammelkästen mit Wasser gefüllt. Zur Erweiterung der Condensation sind noch Kammern *f* angebaut. Der Zug, welcher früher mittelst Wassertrommelgebläse stattfand, wird seit December 1872 durch Verbindung des Ofens mit der Centralesse bewirkt. In diesem Ofen werden monatlich rund 5000 Ctr. armer Stufen mit einem Halt von 0,30 bis 1,00 Proc. Quecksilber bei einem Aufwande von 22 bis 24 Klaftern dreischuhigen gemischten Brennholzes ausgebrannt.

Fig. 26.



Küstel[1]) berichtet, dass Patera mit seinem Quecksilberofen, dem die Einrichtung eines Muffelofens zu Grunde liegt, einen Versuch gemacht hat. Das Quecksilbererz muss für diesen Ofen pulverisirt werden, aber Patera glaubt, dass die Kosten des Zermalmens als geringfügig anzusehen sind im Vergleiche zu dem Werthe des höheren Ausbringens an Queck-

1) Küstel, Min. and Scient. Press 1874 Nr. 26; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 Nr. 10 p. 91; Chem. Centralbl. 1874 p. 199.

Fig. 27.

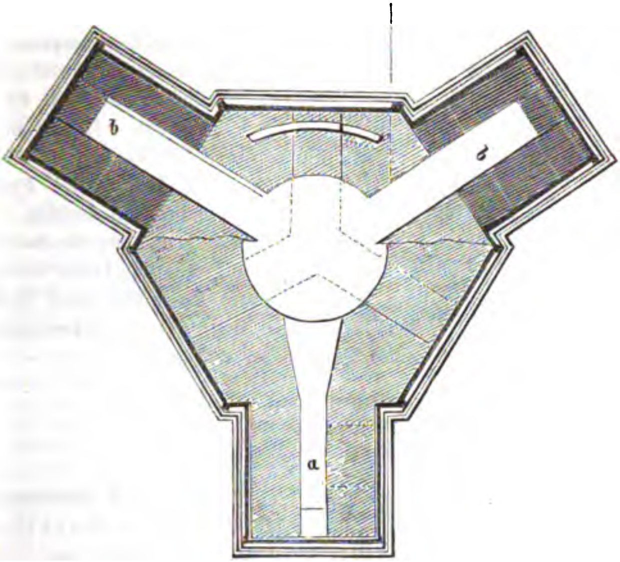


Fig. 28.

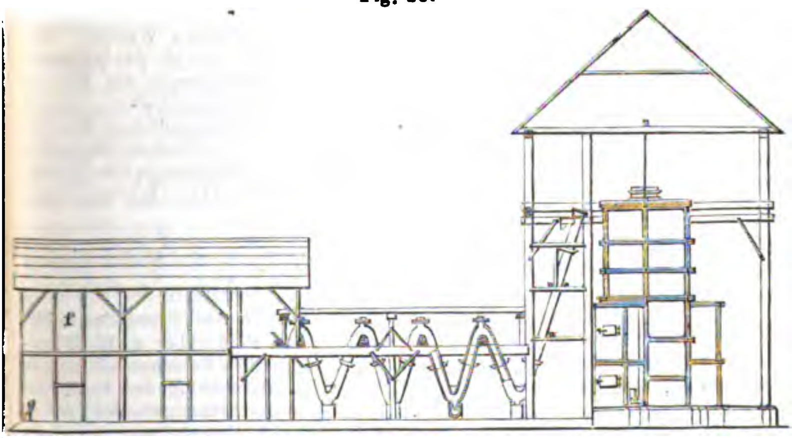
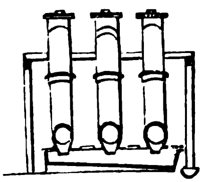


Fig. 29.



silber, welches durch diesen Process erlangt wird. Die Beamten zu Idria geben einen Verlust von 37 Proc. Quecksilber zu, wenn der Erfolg mit ihren gewöhnlichen Proben verglichen wird, aber die gewöhnlichen Retortenproben, verglichen mit der Analyse, zeigen ausserdem noch einen anderweitigen Verlust. Die Analyse einer Reihe von Proben, verglichen mit den Retortenproben, gab im Durchschnitte noch 12 Proc. Verlust. Dieser mit dem obigen Verluste zusammengerechnet, würde einen Betrag von 49 Proc. als summarischen Verlust ergeben. Patera will das Erz zu 84 Proc. des wirklichen Gehaltes ausbringen. Küstel untersuchte die Abfälle, die bei dem Versuche erfolgt waren, in seiner Gegenwart, und wurde dabei keine Reaktion auf Quecksilber bemerkt; die dabei angewendete Hitze blieb unter Rothglühhitze. Die Behandlung in der Retorte geschieht unter Zulassung von so viel Luft, als zur Ueberführung des Schwefels in schweflige Säure erforderlich ist, wobei metallisches Quecksilber erfolgt.

Metallurgische Literatur.

1) C. Stölzel (Professor der chem. Technologie und Metallurgie am königl. bayer. Polytechnikum in München), Die Metallurgie. Vierte Lieferung: Specieller Theil der Metallgewinnung. Kupfer. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. Braunschweig 1874. Fr. Vieweg u. Sohn.

Die vorliegende *vierte* Lieferung des allgemein geschätzten Werkes, über welches im Jahresbericht bereits wiederholt referirt wurde (vergl. Jahresbericht 1863 p. 188; 1865 p. 217; 1868 p. 157) umfasst die Metallurgie des Kupfers (Geschichtliches, physikalische Eigenschaften, chemische Eigenschaften, fremde Beimengungen im Kupfer und deren Einfluss, Analysen von verkäuflichem Kupfer, Kupferproben, Kupfergewinnung, wobei namentlich die hydrometallurgischen Methoden eingehend geschildert sind) und den Anfang der Metallurgie des Zinkes. Stölzel's Metallurgie bildet zugleich den VII. Band des Bolley-Birnbaum'schen Handbuches der chemischen Technologie.

2) Alphons Petzholdt, Die Erzeugung der Eisen- und Stahlschienen. Mit einer Karte. Braunschweig 1874. Fr. Vieweg u. Sohn.

Vorliegende überaus wichtige Studie bildet die *zweite* Abtheilung des *achten* Bandes des Handbuches der chemischen Technologie von P. Bolley u. K. Birnbaum und umfasst eine genaue Schilderung der englischen Schienenindustrie in Wales. Die Eintheilung des Stoffes ist folgende: A. Darstellung des Roheisens aus den Erzen (Erze, Zuschläge, Brennstoff, Hohöfen, Beschickungsmodus, Arbeit mit geschlossener Gicht, Betriebsresultate, Schlacke); B. Verarbeitung des Roheisens (Charakteristik der Südwaliser Roheisen, Behandeln im Raffinirherde, Verpuddeln des Roheisens, Verarbeitung des Roheisens durch den Bessemerprocess, Umschmelzung der Stahlschienenabfälle im Siemens'schen Ofen, Bedeutung der Siemensöfen für die Stahlhütten); C. Die eigentliche Schienenfabrikation (Eisenschienen, Schweissung und Walzung der Packete, Ajustirungsarbeiten, Fabrikation der Stahlschiene). Die Schlussbetrachtungen betreffen die Wohnungen der englischen Arbeiter, die Situation derselben und die in England herrschende Kohlenverschwendung, die sich in dreifacher Weise manifestirt, nämlich a. durch den Abbaumodus (ausschliessliche Bezahlung der Stückkohle und das Zurückbleiben grosser Kohlenmassen in den Abbauen, die für alle Zeiten verloren sind); b. durch

des Verbrauchsmodus (Mangel aller Controle des Verbrauchs vor den Oefen; die Brigaden erhalten so viel Kohle zugeführt, als sie beanspruchen, um die Tagesleistung zu vollziehen); c. durch den Transportmodus (was vom Karren abfällt, bleibt im Staube liegen, ohne dass je eine Hand sich bemüht oder je ein Rücken sich krümmt, den „schwarzen Diamanten" aufzunehmen). *βd.*

3) A. Kerpely, Das Eisen auf der Wiener Weltausstellung von 1873. Bericht an das königl. ungarische Finanzministerium. Schemnitz 1873.

Der *erste* Abschnitt des trefflichen Berichtes befasst sich zunächst mit der Eisen- und Stahlbereitung direct aus Erzen. Nachdem der auf der Ausstellung mit ihren Produkten vertretenen älteren Methoden der Eisendarstellung in Herden in China, Neuseeland und Indien und des Stückofenbetriebes in Ungarn Erwähnung gethan, wird ausführlich der ältere und neuere Erzreduktionsprocess von Siemens, durch Behandlung einer stark basischen Beschickung im Rotator mit Kohle behufs Ausfällung des Eisens beleuchtet, wobei der Verf. zu dem Schlusse kommt, dass das Siemens'sche Verfahren vorläufig ein sehr interessantes Experiment bleibt, von dem vielleicht auf einzelnen Hütten, etwa zur Vereinigung desselben mit dem Martinstahlprocesse nebenbei Gebrauch gemacht werden kann. Für die Methode spricht nur der eine Vortheil, dass sie die Verwendung von rohem, weniger gutem Brennmaterial gestattet und daher angezeigt ist für Districte, in denen vorzüglich gute Eisensteine und minder gute Brennmaterialien, sowie geeignetes Material zum Ofenfutter sich finden. Das Eisenausbringen, die Herstellung und Erhaltung des Herdes sind noch wunde Punkte des Verfahrens, die aber möglicher Weise durch Erfahrung sich besser gestalten werden. Was den angegebenen minderen Brennstoffverbrauch betrifft, so lässt sich nicht ersehen, ob derselbe wirklich ermittelt oder nur angenommen ist. Zu Prävali in Kärnthen wird der Siemens'sche Process binnen Kurzem zur Ausführung kommen und werden die Resultate desselben als maassgebend zu betrachten sein.

Als neuere Einrichtungen bei der Roheisenerzeugung werden erwähnt: Büttgenbach's Hohofensystem, durch zwei Construktionen erläutert, welches ohne Zweifel im Bau der Oefen bald eine gänzliche Reform herbeiführen wird. Eine wesentliche Verbesserung ist an der geschlossenen Brust angebracht, nämlich ein von Wasser gekühlter Schlitz von 18 bis 24 Zoll Höhe und $^3/_4$ Zoll Breite, welcher mit Thon verstopft, ein Abstechen der Schlacke in verschiedenen Niveaus zulässt. Bei eintretender Gestelleversetzung kann man das Eisen unten, die Schlacke oben aus dem Schlitz abstechen. Derselbe macht nicht von einem einzigen Stichloche abhängig, wie bei Lürmann's Schlackenform. Gleich beim Anblasen des Ofens werden 3 Reihen Wasserkühlformen übereinander eingelegt, welche den Ofen in seiner ursprünglichen Gestalt erhalten und namentlich bei Versetzungen durch passende Windzuführung gute Dienste leisten. — Die Ilseder Hütte hat von den Büttgenbach'schen Oefen abweichende Hohofenconstruktionen und die vielleicht einzige Einrichtung der Windzuführung durch 6 im Gestell gleichmässig vertheilte Wasserformen von ca. 12 Zoll Durchmesser, in welche der von der anschliessenden Düse zugeführte Wind eintritt. — Die Georg-Marienhütte bei Osnabrück hat einen durch seinen cylindrischen Ofenschacht und Gichtgasfang bemerkenswerthen Ofen mit freistehendem Kernschacht. — Návay's Chargirvorrichtung zu Rhonitz verbindet eine sehr gelungene Combination des Langen'schen Gichtgasfanges mit einer centralen Aufgichtung des Brennstoffes, wie zu Kladno. — In Whitwell's Gichtgasfang ist mit der Gasableitung an der Peripherie noch eine centrale vereinigt, indem ein Rohr in die Ofengicht eingehängt und durch zwei Seitenstutzen mit den Hauptleitungen verbunden wird (eine in Deutschland bereits bekannte Construktion). — Whitwell's Winderhitzungsapparat ist ausführlich beschrieben. — Das Wittkowitzer Eisenwerk in Mähren hat ein Hohofenmodell ausgestellt, an welchem besonders der bequeme und gut angeordnete Aufzugsthurm mit dem anschliessenden bequemen Treppenaufgang in Eisenconstruktion bemerkenswerth erscheint. — Hohofenwasserformen sind von verschiedener Gestalt und aus

verschiedenem Material (Bronze, Phosphorbronze etc.) ausgestellt. Phosphorbronze soll grosse Zähigkeit und Festigkeit besitzen und lässt sich leicht giessen, eine dem Schmiedeeisen abgehende Eigenschaft.

Der Hohofenbetrieb bietet neben einer bemerkenswerthen Neuerung in der Verwerthung der Schlacken (granulirte Hohofenschlacken von der Georg-Marienhütte als Stopfkies für Eisenbahnen, zur Fabrikation von Mörtel, Trass und Mauersteinen in der Fabrik von H. Meyer u. Co.; Schlackenwolle von ebendaher als Umhüllungsmaterial für Wind- und Dampfröhren, dargestellt durch Leitung eines starken Dampfstrahles auf die aus dem Eisen fliessende Schlacke und Ansammeln der Wolle in einer seitlich angebrachten gusseisernen Kammer; Verschmelzung von Frisch- und Schweissofenschlacken, mit Kohlenlösch und Kalk angebatzt nach der Methode von Lang und Frey zu Waidisch auf verschiedene Roheisensorten, zur Stabeisen- und Stahlfabrikation geeignet; Verhüttung solcher Schlacken gemeinschaftlich mit Erz, z. B. in Gleiwitz, Rhonitz etc.) nur wenig neuen Stoff und hat sich deshalb der Verf. auf die Mittheilung von Betriebsdaten über verschiedene Werke beschränken müssen, als: Rhonitz (Betrieb mit rohem Holz), Kärnthner Hütten, Werke der Hüttenberger Eisenwerksgesellschaft zu Klagenfurt, Erzherzog-Albrecht'sche Eisenwerke in Schlesien und Oberungarn, k. k. Oesterr. Staatseisenbahn-Gesellschafts-Werke, Werke der Eisenindustriellen von Gömör und Nord-Borsód., deutsche Eisenwerke, zunächst Gleiwitz. Ferner werden berücksichtigt die Königshütte in Oberschlesien, Hütten Vulkan bei Duisburg und Phönixhütte zu Ruhrort, Neuhoffnungshütte bei Herborn, Gewerkschaft Achthal, Maximilianshütte in Bayern. Ausführlich wird berichtet aus Akermann's Schrift (Jahresbericht 1872 p. 218) über schwedische Eisenhütten unter Hinzufügung von werthvollen Notizen, welche der Verf. auf Reisen in diesem Lande gesammelt hat. Norwegen ist arm an Eisenerzen, Spanien nur dürftig vertreten; der Export ausgezeichneter Eisenerze nach England ist durch Besetzung der Eisensteindistrikte von Don Carlos inhibirt. Kurzer Erwähnung geschieht noch der exponirten Schmelzmaterialien und Hüttenprodukte Brasiliens, der britischen und französischen Colonien, Italiens, Russlands und Griechenlands.

Der *zweite* Abschnitt behandelt die Giesserei und Förmerei. Herstellung von Zahnrädern etc. ohne Modell von Schneider in Düsseldorf (es wird die theilweise Anwendung eines Modelles vorgezogen); Röhrengiesserei von Marquise, Pas de Calais (Förmerei mit Devailly's Formmaschine, worüber nichts Näheres bekannt), ausgezeichneter Röhrenguss von Haldy u. Röchling zu Pont à Mousson, nach des Verf.'s Reisenotizen ausführlich geschildert. Röhrenguss von Kladno in Böhmen mit vorzüglicher Leistung; Guss von Röhren und Maschinentheilen zu Friedrich-Wilhelmhütte zu Mühlheim; Eisengiesserei zu Gleiwitz mit ihrer Specialität emaillirter Steigrohre für Hebung saurer Grubenwasser; Röhrenguss der Roll'schen Eisenwerke, von Anina im Banat u. A. Ofenguss von Lauchhammer, Ilsenburg, Mägdesprung etc. Hartguss der Vereinigten Staaten (unheimlicher Eindruck von Eisenbahnwagenrädern von Wheel u. Foundry zu New-York), Schalengussräder von Ganz u. Co. in Budapest, ausgezeichnet durch Reinheit in der Ausführung, sowie richtigen Härtegrad, mit ihren Nachahmungen; Hartgussglocken von Königsbronn, Eisenbahnweichen von de Maré in Schweden u. A., Spitzkugeln ebendaher und von Eckmann in Finspong (ausführlich); Hartwalzen, in deren Anfertigung Königsbronn in Württemberg den ersten Rang einnimmt; solche ausgestellt vom Neu-Oeger Verein in Limburg, von den Roll'schen Eisenwerken, von Reschitza u. A. Veranschaulichung der Verwerthung von Schmiede- und Gusseisenabfällen zu Königsbronn.

Der *dritte* Abschnitt bespricht die Schmiedeeisenfabrikation und zwar mit Hülfe von Frischfeuern bei verschiedenen Ausheiz- und Schweissmethoden (Erzeugnisse aus Schweden, Steyermark, Kärnthen, Niederösterreich, Salzburg, Tyrol, Ungarn, Bayern, Schweiz, Russland, Spanien und Italien), mit Hülfe von Puddel- und Schweissöfen (Neuere Puddelofenconstruktionen von Danks und Sellers, letztere hier zum ersten Male abgebildet, Urtheil über die rotirenden Puddelöfen; Ehrenwerth's rotirender Ofen durch Zeichnung und Beschreibung erläutert;

Puddelöfen und Schweissöfen mit Ponsard's Regenerativfeuerung und nach Siemens, Vergleichung derselben). Aufzählung der aus verschiedenen Ländern ausgestellten Schmiedeeisenfabrikate (Stabeisen, Blech, Draht, namentlich werthvolle Angaben über letzteren, Eisenbahnschienenfabrikation, geätzte Profilflächenproben von Maderspach, Kick und Bansen; kaltgewalztes Eisen von Jones und Laughlins in Pittsburg.

Der *vierte* Abschnitt beschäftigt sich mit der Stahlfabrikation. Die Ausstellung bietet zwar viel Schönes und Grossartiges in den Leistungen, aber nicht viel Neues über Stahlfabrikations-Einrichtungen und Manipulationen, die meist geheim gehalten werden. Von neueren Einrichtungen sind zu nennen: der Siemens-Ofen zur Darstellung von Stahl direct aus Erzen, nur im Verein mit dem Siemens-Martin-Process einer schönen Zukunft entgegensehend; Ponsard's Regenerativgasfeuerung für Gussstahlöfen. — Bessemerstahlerzeugung in Schweden (Eigenthümlichkeiten des Verfahrens, Zusammensetzung der Frischprodukte), Martinstahl aus Schweden, zu Munkfors im Siemens'schen Ofen mit Lundin's Condensator erzeugt. Uchatiusstahl von Wikmanshyttan in Schweden durch Zusammenschmelzen von granulirtem Roheisen, Eisenpulver und Kohlenpulver in Graphittiegeln in Windöfen erhalten, zu harten Stücken von grosser Stärke (Stampfen, Hämmern etc.) angewandt. Frischstahl von innerösterreichischen Werken (Gussstahl, Gerbstahl). Die Fortschritte in der Fabrikation und Weiterverarbeitung des Stahles liegen hauptsächlich in der Verarbeitung inländischen Roheisens, statt früher ausländischen, im Giessen dichter Blöcke und in Herstellung von Façonguss. (Hörder Werk mit vertical gestellter Kippvorichtung für den Converter; Bochumer Façonguss, Krupp's Gussstahlgegenstände und viele andere.) Stahlschmiedearbeit (grösstes Geschützrohr der Ausstellung aus der Gussstahlfabrik von Obuchow, 40491 Kilogrm. schwer; Riesenblock aus Essen von 52500 Kilogrm., Bochumer Gussstahlwelle 6000 Kilogrm. schwer etc.). Bessemerschienen mit und ohne schmiedeeisernen Kern, Bandagen, Bessemerstahl- und Gussstahlblech, Tabelle über die Eigenschaften des Reschitzaer Bessemergussstahl, Werkzeugstahl von verschiedenen Werken, Gewehrfabrikation aus Bessemerstahl; Versuche über die Festigkeit von Ternitzer und schwedischem Bessemerstahl. In einem *Nachtrage* wird noch erwähnt, dass die Eisendarstellung aus Erzen nach Siemens Methode in Prävali hinsichtlich der Qualität des Produktes nicht günstig ausgefallen sein soll; mehrfach hervortretende kleinere Anstände werden sich mit der Zeit heben lassen; Notizen über die Hütten zu Ilsede, Charlottenhütte im Siegenschen und Gleiwitz in Oberschlesien.

Dies ist im Wesentlichen der Inhalt des Berichts, welcher hinsichtlich seiner Gründlichkeit und Fülle an lehrreichem Material wohl von keinem anderen über die Wiener Ausstellung erschienenen Berichte über Berg- und Hüttenwesen übertroffen sein dürfte. B. H.

4) Eduard Schott, Die Kunstgiesserei in Eisen. Kurze Anleitung zur Erzeugung eines richtigen Formsandes und passenden Eisens zum Kunstguss, sowie zur weiteren Behandlung der Gussstücke, um ihnen ein gutes Ansehen und möglichsten Schutz gegen Rost etc. zu verleihen. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. Braunschweig 1873. Fr. Vieweg u. Sohn.

Eine Bearbeitung eines englischen Aufsatzes aus *Engineering* 1873 XV Nr. 389 u. f., die der vollsten Beachtung der Eisentechniker werth ist.

5) F. Overman, The manufacture of steel. Philadelphia 1873. J. Fesquet.

II. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie.

(Schwefel, Schwefelsäure, Schwefelkohlenstoff; Soda; Chlor, Chlorkalk u. Salzsäure; Regeneration des Mangansuperoxydes; Jod u. Brom; Phosphor, Phosphorsäure u. Phosphate; Wasserstoff u. Wasserstoffsuperoxyd; Sauerstoff u. Ozon, Kohlenstoff u. Kohlensäure, Silicium.)

Schwefel.

In dem A. W. Hofmann'schen Ausstellungsberichte [1]) giebt Angelo Barbaglia (in Rom) einige Notizen über neuere Vorschläge zur Schwefelgewinnung auf Sicilien. Wir geben dieselben auszugsweise wieder. In Lercara, wo eine Zeit lang nur sehr reiche Schwefelerze vorkamen, welche sich leicht pulverisiren lassen und deshalb für den Brand in Calcaroni nicht geeignet erscheinen, hat man viele Jahre hindurch das Ausschmelzen in offenen gusseisernen Kesseln von halbkreisförmigem Querschnitte mit Hülfe von vegetabilischem Brennmaterial bewerkstelligt. Die Schmelzkosten betrugen etwa 2,50 Lire für 100 Kilogrm. Schwefelausbeute. In einer Operation wurden 8—9 Quintale Schwefel ausgeschmolzen, welche 2—3 Quintale Brennmaterial verbrauchten. Die Kessel hielten 4—5 Jahre. In den Schwefelgruben von Madora (Provinz Lercara), wo zumal sehr schwefelarme Erze verarbeitet werden müssen, lässt sich diese Methode nicht in Anwendung bringen. Dort führte Durand den nach ihm benannten Ofen ein. Er besteht aus einer gemauerten viereckigen Kammer von 2 Meter Seite mit geneigtem Boden und mit einer gewölbten Verdachung, in deren Mitte sich eine Oeffnung befindet zur Beschickung und Entleerung des Ofens. In dem unteren Theile der Vorderwand ist die Ausflussöffnung und auch auf beiden Seiten befindet sich eine Oeffnung, die eine zum Anbrennen des Ofens, die andere zur Entfernung der Verbrennungsprodukte. In einem Ofen von dem Inhalte von $1^1/_2$ Casse nimmt eine Schmelzoperation (Zeit für Beschickung und Ent-

1) Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873; Braunschweig 1874. Bd. III. 1. Abtheil. p. 144—153.

leerung des Ofens mit eingerechnet) 24 Stunden in Anspruch. Der Process verläuft im Uebrigen wie bei dem Calcarone. Ein anderer Ofen wurde 1861 von Conrad Hirzel auf der Solfare des *Col di Serio* (Provinz Lercara) erbaut. Mit Hülfe dieses Apparates, für welchen er ein Patent nahm, soll die Schmelzung schneller von statten gehen und jeder Verlust, sei es durch Sublimation, sei es durch Entzündung des Minerals, vermieden werden. Allein der sinnreiche Apparat ist complicirt und die Erfolge sind meist hinter den Erwartungen zurückgeblieben, so dass man nach Verlauf von zwei Jahren den Hirzel'schen Ofen wieder verlassen hat. Ein fast gleichzeitig von Joseph Gill auf der *Solfara della Croce* (Lercara) eingerichteter Apparat, welcher die Schmelzung des Schwefels mit Hülfe heisser von Sauerstoff befreiter Luft bezweckt, sowie ein von Heinrich Keyser erdachtes System, den Schwefel durch Sublimation in gusseisernen oder thönernen Retorten zu gewinnen, haben kein besseres Schicksal gehabt. Letzteres scheint im besten Falle nur für die Verarbeitung von sehr reichem Erzpulver (*sterri*) und dann zur Zinnfabrikation von Schwefelblumen dienen zu können. Auch der 1867 von Henry Condy Bollmann gemachte Vorschlag, die Schwefelerze auf nassem Wege *mit Schwefelkohlenstoff* zu entschwefeln, hat keinen Erfolg gehabt. Nach Versuchen, welche 1868 in Bagnoli bei Neapel ausgeführt wurden, hätten sich der Ausführung im Grossen unübersteigliche Hindernisse in den Weg gestellt.

Noch muss hier der Versuche gedacht werden, *den Schwefel durch gespannten Wasserdampf aus den Erzen auszuschmelzen.* Dahin zielende Vorschläge sind schon vor vielen Jahren von Joseph Gill gemacht worden, allein erst im Jahre 1868 haben E. u. P. Thomas[1]) in Palermo Versuche im Grossen angestellt, diesen Process, welcher mittlerweile von einer Gesellschaft (*Società privilegiata per la fusione dello solfo en Italia*) patentirt worden war, für die Schwefelindustrie zu verwerthen. Das Verfahren bedingt die Anwendung gewöhnlichen Brennmaterials. Als Uebertrager der Wärme dient der Wasserdampf von einer Spannung, welche der Schmelztemperatur des Schwefels entspricht. Theoretisch sollte für diesen Zweck ein Dampf von 2 Atmosphären Spannung genügen; in der Praxis zeigt es sich aber, dass man eine Spannung von 3 bis 3,5 Atmosphären bedarf; eine stärkere Spannung würde die Qualität des zu erzielenden Schwefels beeinträchtigen. Mit Hülfe dieses Systems lassen sich indessen täglich nicht mehr als sechs bis sieben Schmelzungen ausführen, vorausgesetzt, dass man jedes Mal zwei Tonnen in Behandlung nimmt. In einer wohlgelungenen Operation sollten nicht mehr als 5 Proc. des in dem Erze enthaltenen Schwefels zurückbleiben, so dass also ein Mineral von 22 Proc. Schwefel durch Ausschmelzen mit Wasserdampf 21 Proc. Schwefel erhalten sollte, während die Arbeit im Calcarone nur 15 Proc. liefert, durch welche Mehrausbeute die Arbeitskosten

1) Vergl. Jahresbericht 1869 p. 162. (Bekanntlich liegt dem Thomas'schen Verfahren der Schwefelausschmelzung das von M. Schaffner in Aussig bei der Regeneration des Schwefels aus den Sodarückständen angewendete Princip zu Grunde; vergl. Jahresbericht 1868 p. 191; 1869 p. 163.)

nahezu gedeckt würden. Allein man darf nicht vergessen, dass Sicilien kein Brennmaterial besitzt, dass 60 Lires kein ungewöhnlicher Preis für die Tonne eingeführter Kohlen ist und dass auch die Metallapparate, in welchen der Process ausgeführt wird, ziemlich kostspielig sind, der Transportkosten für die von aussen beschafften Maschinen nicht zu gedenken. Im Augenblick muss es unentschieden bleiben, ob die Methode der Dampfschmelze Aussicht hat, das alte Verfahren zu verdrängen. Für die Behandlung sehr armer Erze scheint sich schon jetzt für erstere ein Vortheil herauszustellen. Die Gesellschaft betreibt die Dampfschmelze auf eigene Rechnung in der Weise, dass sie sich durch eine Quote der erzielten Rohprodukte bezahlt macht, während der Rest dem Eigenthümer der Solfare verbleibt. Diese Quote wechselt je nach der Natur des verarbeiteten Minerals; in der Solfare della Croce betrug sie 32 Proc., in Madori Montedoro und Sommatino nur 29 Proc. Uebrigens dürfe nicht unerwähnt bleiben, dass eben wegen der Verschiedenheit des zu bearbeitenden Materials die Erfolge in verschiedenen Gruben sehr ungleich ausgefallen sind, so dass man an verschiedenen Orten, an welchen man den Apparat der Gesellschaft eingeführt hatte, denselben später wieder aufgegeben hatte, während man in anderen noch unentschieden war, ob man sie würde beibehalten können.

Ueber den gegenwärtigen Stand der sicilianischen Schwefelindustrie theilt H. Schiff[1]) (aus Florenz) folgende einem Berichte des Ingenieurs L. Parodi an das italienische Handelsministerium entnommene Notizen mit. Der nur auf augenblicklichen Gewinn gerichtete unregelmässige, planlose Grubenbau wird allmälig durch rationellen Abbau, Abteufen von Schächten, Entwässerung durch Stollen, Ersatz der Handarbeit durch Dampfkraft etc. verbessert. In Anbetracht des Mangels an Brennmaterial und der geringen Kosten der erforderlichen Anlagen zeigt sich für die Verarbeitung des Minerals immer noch der an und für sich irrationelle sogenannte Calcarone-Betrieb als der ökonomischste. Bekanntlich wird bei diesem Verfahren das Mineral in gemauerten Umzäunungen in Haufen von 500 bis über 1000 Kubikm. (1 Kubikm. = ca. 1600 Kilo) aufgeschichtet und von der Sohle aus angezündet, so dass ein Theil des Schwefels verbrennt und die zum Ausschmelzen des Restes nöthige Wärme liefert. Bei einer Beschickung von 1000 Kubikm. erfordert eine Operation etwa 2 Monate und liefert im Mittel 10—15 Proc. Rohschwefel. Es sind jetzt 250 Gruben in Arbeit, welche jährlich gegen 2 Millionen Centner Schwefel produciren, vier Mal mehr, als vor 40 Jahren. Bei weiterer Verbreitung der oben erwähnten Verbesserungen und nach Eröffnung der sicilianischen Eisenbahnen kann die Produktion auf 3 oder 3 Millionen Centner gesteigert, und der Centner zu etwa $10^1/_2$ Frcs. auf das Schiff geliefert werden. Nach Parodi's Berechnung kann Sicilien noch etwa 200 Millionen Ctr. Schwefel liefern, so dass der Vorrath mit der zweiten Hälfte des nächsten Jahrhun-

---

1) H. Schiff, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 358; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 159; Dingl. Journ. CCXII p. 156; Polyt. Centralbl. 1874 p. 462.

derts sein Ende erreichen würde. Andere Berechnungen geben indessen mehr als das Doppelte. Parodi bespricht noch ausführlich, in wie weit der Schwefel künftighin der Verarbeitung der Pyrite im Auslande Concurrenz machen könnte; was das Inland betrifft, so ist er der Ansicht, dass der Mangel an Brennmaterial auch bei gesteigerter Schwefelproduktion und den billigen Produktionskosten des Kochsalzes eine irgend bedeutende chemische Grossindustrie daselbst nicht voraussehen lasse. Bei weitem ausführlicher ist die Schilderung der sicilianischen Schwefelindustrie, die Angelo Barbaglia (nach dem Berichte von L. Parodi) in dem A. W. Hofmann'schen Ausstellungsberichte gibt[1]). Mittheilungen ausführlicher Art über die Gewinnung des sicilianischen Schwefels geben G. vom Rath[2]) und Pirckhey[3]).

F. Sestini[4]) bespricht den Einfluss des Gypses bei der Schwefelgewinnung durch Destillation. Die Meinung der Bergleute in der Romagna, dass der Gyps den Schwefel verzehre, erklärt sich nach den Versuchen des Verf.'s dadurch, dass Gyps und Schwefel sich zu schwefliger Säure und Schwefelcalcium umsetzen nach der Gleichung:

$$CaSO_4 + 2\,S = 2\,SO_2 + CaS.$$

A. A. Croll und D. Croll-Dalgaims[5]) schlagen (nach einem englischen Patente) das Princip der Aufbereitung zur Trennung der Schwefelerze von dem tauben Gesteine vor.

S. H. Johnson[6]) trennt (nach einem englischen Patente) den Schwefel von anderen Substanzen, durch Behandlung des letzteren mit einer Lösung von Natriumbisulfit oder einem anderen Lösungsmittel[7]).

Martin[8]) (in Asnières) liess sich (für Frankreich) ein Brevet geben auf die Darstellung des Schwefels aus Gyps (und die Fabrikation von Calciumsulfit, -hyposulfit etc. aus solchem Schwefel). Der Weg, den der Verf. hierzu einschlägt, ist seltsamer Weise nicht angegeben.

D. Gernez[9]) bespricht die gleichzeitige Bildung von prismatischem und oktaëdrischem Schwefel aus dem nämlichen Lösungsmittel und bei derselben Temperatur.

---

1) Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873; Braunschweig 1874 Bd. III. 1. Abtheil. p. 144 u. d. Jahresbericht p. 216.

2) G. vom Rath, Neues Jahrbuch für Mineralogie 1873 p. 584; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 243; Polyt. Centralbl. 1874 p. 895.

3) Pirckhey, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 Nr. 38 p. 343; 39 p. 351

4) F. Sestini, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1295; Chem. Centralbl. 1874 p. 665.

5) A. A. Croll und C. Croll-Dalgaims, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 756 p. 231.

6) S. H. Johnson, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 759 p. 265.

7) Vergl. Jahresbericht 1869 p. 166 u. 167.

8) Martin, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 3 p. 141.

9) D. Gernez, Compt. rend. LXXIX p. 219; Polyt. Centralbl. 1874 p. 563.

Literatur.

1) C. Carter Blake, Sulphur in Iceland. London 1874. E. and F. N. Spon.

Während Europa bisher seinen Schwefelbedarf ausschliesslich von Italien und Spanien aus deckte, steht nächstens ein Import dieses Artikels von Island in Aussicht. Die dortigen bedeutenden Lager, die schon 1863 über 400 Tons lieferten, jetzt aber fast ganz in Vergessenheit gerathen sind, hat gegenwärtig ein Engländer gepachtet und sollen in grossem Maassstabe bearbeitet werden. Die Gewinnungskosten pro Tonne stellen sich bei dem isländischen Schwefel um 31 Schillinge niedriger als bei dem italienischen und spanischen, während sich die Schwefelbildung auf den Lagern Islands beständig erhöht.

Schwefelsäure.

In dem amtlichen Ausstellungsberichte bringt R. Hasenclever[1]) eine ausführliche Schilderung des gegenwärtigen Standes der Schwefelsäurefabrikation, die eine Fülle von neuen Thatsachen und werthvollen Notizen enthält. Wir geben daraus einen gedrängten Auszug. Die Zahl der Schwefelverbindungen, welche zur Fabrikation von Schwefelsäure Verwendung finden, sagt der Verf., sei in den letzten zehn Jahren bedeutend gewachsen. Nur in wenigen Fabriken benutze man zur Darstellung der Schwefelsäure noch den Schwefel; vorherrschend werde Schwefelkies hierzu verwandt, daneben in vereinzelten Fällen Bleistein, Kupferstein, Kupferkies, Zinkblende und Laming'sche Masse. Ueber neue Construktionen der Schwefelöfen sei Nichts veröffentlicht worden. Bemerkenswerth sei immerhin die in einigen Fabriken erfolgte Umwandlung der Kiesöfen in Schwefelbrenner durch einfaches Einführen von Gussplatten an die Stelle der Roststäbe, welches durch die hohen Kiespreise im Jahre 1871—1873 hervorgerufen wurde. Heidenreich in Hannover änderte zuerst seine Oefen in der angeführten Weise; in der genannten Fabrik wurden in 24 Stunden 120 Kilogrm. Schwefel pro Quadratmeter verbrannt. Auch in Stettin, Hamburg und an anderen Orten habe man in den letzten Jahren Schwefelsäure aus Schwefel dargestellt, wo man früher Kies verwendete. Nachdem der Kies im Preise gewichen, wurde in vielen Fabriken die Darstellung der Schwefelsäure aus Schwefel wieder aufgegeben.

Die *Ausfuhr an Schwefel aus Sicilien* hat in den letzten Jahren die in der Tabelle angeführten Zahlen erreicht.

1862	143,323 Tonnen
1863	147,035 „
1864	139,841 „
1865	138,232 „
1866	179,110 „
1867	192,320 „

1) Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. Braunschweig 1874. Bd. III. Abtheil. 1 p. 154—191.

1868	. . . . . .	172,387 Tonnen
1869	. . . . . .	170,141 „
1870	. . . . . .	172,751 „
1871	. . . . . .	171,236 „

Die durch die Einführung von Schwefelkies zur Säurefabrikation bedingte Verminderung des Consums von Schwefel habe den Export aus Sicilien kaum herabgedrückt.

Die verbreitetste Verwendung findet der Schwefelkies zur Darstellung von Schwefelsäure und ist die Förderung dieses Minerals in den letzten zehn Jahren ganz bedeutend gestiegen. Die grössten Quantitäten, welche in England verbraucht werden, kommen aus Spanien, Portugal und Norwegen. Die Einfuhr in Tonnen von Schwefelkies und Schwefel nach Grossbritannien betrug:

	Schwefelkies aus:								Schwefel aus:
	Norwegen	Deutschland	Belgien	Portugal	Spanien	Italien	Diverse Bezugsquellen	Summa	Sicilien
1862	4975	6817	9860	53,296	33,717	—	2187	110,852	54,200
1863	6736	15,409	12,059	109,180	33,213	—	2628	179,225	43,060
1864	16,087	12,751	7069	118,489	15,529	—	1065	170,990	40,420
1865	22,229	14,727	2121	137,787	16,393	—	369	193,626	49,840
1866	38,262	21,574	4006	165,993	11,910	1226	1625	244,596	62,850
1867	77,895	34,592	2299	105,556	50,222	—	2134	272,698	59,270
1868	63,007	41,559	—	75,883	47,458	794	1019	229,720	64,080
1869	63,091	13,983	—	140,805	99,648	—	2420	319,947	51,580
1870	67,464	14,914	—	174,459	150,996	—	3676	411,512	54,120
1871	74,416	12,809	—	120,573	242,163	—	4581	454,542	—
1872	71,665	5682	—	180,329	257,429	—	2521	517,626	—

Frankreich bezieht den Schwefelkies der Hauptsache nach aus Chessy und Saint Bel bei Lyon; im Norden wird belgischer Kies in untergeordneten Quantitäten verarbeitet. Der in Deutschland verbrauchte Schwefelkies stammt vorzugsweise von den Gruben der Gewerkschaft Sicilia und Siegena bei Siegen; geringe Quantitäten liefern einige rheinische Gruben, das Feinkieslager bei Schwelm, der Rammelsberg im Harz etc.

Die Schwefelkiesproduktion in Tonnen betrug in den Gruben von (s. Tabelle auf S. 222).

Die zur Röstung von Schwefelkies dienenden Oefen sind verschieden, je nachdem Stücke, Graupen oder Feinkies in denselben verbrannt werden sollen. Die Stückkiesbrenner stimmen meist darin überein, dass die Erze auf eisernen Röststäben abgeröstet werden. Die in England gebräuchlichen „Kilns“ sind mehrfach, zumal neuerdings von H. A. Smith [1]), beschrieben

1) Jahresbericht 1873 p. 252.

	Belgien	Perret bei Lyon	Goslar	Siegen	Ausser Siegen und Goslar in den übrigen preussischen Gruben
1862	—	45,973	—	14,850	7461
1863	36,244	59,699	—	28,765	5934
1864	28,956	61,103	—	29,115	3437
1865	31,818	63,538	—	34,060	4186
1866	55,004	65,222	—	50,875	4302
1867	41,298	75,653	1599	71,835	4756
1868	37,933	75,656	2635	90,100	3953
1869	31,670	91,020	2689	64,789	6394
1870	28,665	63,464	3225	92,048	3191
1871	42,272	80,797	3324	110,432	4574
1872	40,932	100,000	—	—	—
1873	—	130,000	—	—	—

und durch Zeichnungen erläutert worden. Die einzelnen Oefen sind durch kleine Gewölbe von einander getrennt und in solcher Zahl verbunden, dass die Gase, welche aus denselben in die Bleikammer gelangen, eine ziemlich constante Zusammensetzung an schwefliger Säure haben. Jede Abtheilung ist durch eine besondere Thür von unten abgesperrt, durch welche die ausgebrannten Stückerze entfernt werden. Diese Thüren sind geschlossen, wenn von oben eine frische Ladung Kies in den Ofen gelangt und verhindern ein Entweichen von grossen Quantitäten schwefliger Säure während des Oeffnens der oberen Thür bei einer frischen Beschickung. Ist der Niveauunterschied zwischen dem Ofen und dem Eintrittsrohr der Gase in die Kammer ein beträchtlicher, so wird Luft eingesogen und es kann daher keine schweflige Säure beim Oeffnen einer Arbeitsthür entweichen. Die belgischen Kiesöfen haben meist feste Roste und befindet sich ein grosser Kanal unter denselben, der mit einem Schornstein in Verbindung steht. Bevor von oben eine frische Charge Schwiefelkies eingebracht wird, gehen die Arbeiter in den Kanal und entfernen die ausgebrannten Kiese, welche auf den Rosten liegen, durch Auskratzen mit langen eisernen Haken. Damit die Leute bei dieser Arbeit nicht vom Staub zu sehr belästigt werden, öffnen sie den Schieber, welcher den Kanal mit dem Schornstein verbindet, so dass ihnen reichlich frische Luft zuströmt. Diese Einrichtung gewährt gleichzeitig einen andern Vortheil. Könnte man den Luftzutritt zum Ofen hermetisch absperren, so würde man im Stande sein zu verhindern, dass schweflige Säure aus dem Ofen entweicht, wenn die Arbeitsthüren des Kiesofens zum Einwerfen einer neuen Beschickung geöffnet werden. Da indessen hermetische Verschlüsse bei Röstöfen nicht anzubringen sind, so kann man diese Verluste mit Hülfe des langen Kanals zweckmässig vermeiden. Man schliesst die von aussen zum Kanal führende Thür möglichst dicht und öffnet den zum Schornstein führenden Schieber

io weit, dass die durch die Undichtigkeiten der Thür eindringende
ter die Roststäbe nach dem Schornstein hinzieht und nicht zwischen
stäbe in den Ofen aufsteigt. (Durch zu starken Zug würde durch
itsthüren Luft in den Ofen aspirirt und schweflige Säure aus dem
ein entweichen.) Die Röstung stagnirt also so lange, bis die neue
ung im Ofen ausgebreitet ist; man schliesst dann den Schieber wieder
et die Thür, welche zum Kanal führt, so weit, als es die gute Ab-
im Kiesofen verlangt.

Frankreich existiren seit langen Jahren drehbare Roststäbe in den
. Bereits im Jahre 1848 waren solche bekannt. Sie sind eines-
r den Arbeiter bequem und bieten für die Röstung den Vortheil,
dem Hin- und Herbewegen der Roststäbe nur die unterste Lage der
ung ausfällt. Die einzelnen Abtheilungen sind meist durch Bogen
nder getrennt; die Oefen gleichen den englischen, nur ist die
cht niedriger, da meist reichere, leicht entzündliche Erze geröstet

Deutschland sind Stückkiesöfen nach französischen, belgischen und
n Mustern in Gebrauch. Eine Combination des französischen und
n Ofens wurde im Jahre 1866 in der Rhenania bei Stolberg ein-
und hat diese Construktion seither eine weitere Verbreitung gefunden.
ebrannten Kiese werden durch drehbare Roststäbe entfernt, weil nach
gischen Verfahren die Arbeiter mit ihren langen Haken leicht in noch
reiche Lagen eindringen und die Abbrände alsdann einen zu hohen
gehalt behalten. Unter den Rosten ist auf der Rhenania der lange
r belgischen Oefen beibehalten, welcher eine neue Beschickung ohne
an schwefliger Säure gestattet. Ausserdem erlaubt er unter den
uem einen Wagen zu schieben, in welchen die Kiesabbrände direct
und ohne Umladung abgeführt werden können. Gestatten es die
erhältnisse nicht anders, so können die Wagen eine niedrige Form
und das Schienengeleise mit dem Niveau der Hüttensohle in gleicher
gen. Die Beschickung der Oefen mit Stückkiesen geschieht auf der
bei Stolberg und anderen Orten, wo die Anfuhr auf den Kiesofen
hwierigkeiten macht, durch eine im Gewölbe befindliche Oeffnung
rt dann das Einfüllen nicht länger als zwanzig Secunden. Ist es zu
ich, die Erze auf den Ofen zu schaffen, so wirft man dieselben mit
durch die Arbeitsthüren ein. 400 Kilogrm. sind in fünf Minuten
Veise in den Ofen zu bringen. Da das Chargiren immer eine Stö-
den Ofengang ist, so erscheint es zweckmässig, diese Störung auf
ste Dauer zu beschränken. Arme Stückkiese werden in Freiberg
r in sogenannten Kilns geröstet. Es sind dies kleine Schachtöfen
chem Gasabzug und niedrigem Gewölbe, in welchem hohe Erzschich-
lten werden [1]).

s die Röstung von Feinkies und Graupen betrifft, so geschieht die-

---

[1] Vergl. Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie II. Bd., 1. Abtheil.

selbe zuweilen in der Weise, dass diese Erze ebenfalls mit den Stücken geröstet werden. Das Verfahren ist nicht günstig, indem die Röstung des ganzen Kiesquantums mangelhaft wird. Besser ist die Verarbeitung des Feinkieses zu Klütten (Stöckeln, *boulets balls*). Das feine Erz wird zu dem Zwecke mit mehr oder weniger Thon und Wasser gemengt, in Kugeln geformt oder in Stückchen geschnitten. Die getrockneten Klütten werden dann für sich oder mit Stückerzen gemischt in dem für Stückkies beschriebenen Oefen geröstet. Englische Fabriken, welche spanische kupferhaltige Kiese rösten, mischen die fein gemahlenen Erze mit Wasser (ohne Thon) und formen den Brei, der durch seinen Gehalt an Vitriol zusammenhängt zu Klütten.

Für die Röstung der Feinkiese und Graupen sind in den letzten Jahren verschiedene Oefen construirt worden. Im Jahre 1862 führte man in Freiberg die sogenannten Schüttöfen ein, deren originelle und sinnreiche Construktion von Moritz Gerstenhöfer[1]) herrührt. Dieselben sind in den meisten technischen Journalen beschrieben. In Schwarzenberg's Arbeit über Schwefelsäurefabrikation[2]) sind besonders deutliche nach Maassstab ausgeführte Zeichnungen angegeben. F. Bode[3]) (früher Assistent in Gerstenhöfer's technischem Bureau) beschrieb in einer Broschüre: „Beiträge zur Theorie und Praxis der Schwefelsäurefabrikation" die Construktion sehr ausführlich. Er beschäftigt sich eingehend mit allen gegen die Gerstenhöfer'schen Oefen erhobenen Bedenken und sucht dieselben zu beseitigen. Zur Röstung im Gerstenhöfer'schen Schüttofen müssen die Erze im feingepulverten Zustande angewandt werden. Die Entschwefelung erfolgt beim Herabfallen der Erze in einem Schachtraume von circa 5 Meter Höhe, 1,25 Meter Breite und 0,80 Meter Tiefe. Dieser Schachtraum ist mit dreiseitigen Prismen aus feuerfestem Thon, welche mit der Spitze nach unten und einer Fläche nach oben gekehrt sind, so ausgesetzt, dass zwischen denselben Zwischenräume bleiben und die einzelnen Erzkörnchen von einem Prisma aufs andere fallen. Die Erze gelangen durch einen Aufgabeapparat continuirlich in den Ofen, die Abbrände werden von Zeit zu Zeit unten entfernt. Der Ofen wird vor der Beschickung mit Erzen durch Holz oder Kohlen warm gefeuert; sobald die geschwefelten Erze in den Ofen gelangen, entfernt man das Feuer, da nunmehr die Verbrennung des Schwefels in den Erzen die zur Röstung erforderliche Temperatur liefert. Von reichen Erzen lässt man kleine, von armen Erzen grosse Mengen durch den Ofen passiren. Statt unten im Ofen Roststäbe einzulegen und diese nach dem Anwärmen wieder auszuziehen, brachte R. Hasenclever bei den Gerstenhöfer'schen Oefen, welche in Stolberg gebaut wurden, eine bleibende seitliche Feuerung an. Dieselbe wurde bei regelmässigem Gang mit Steinen zuge-

1) Jahresbericht 1864 p. 155; 1866 p. 108; 1868 p. 114, 117, 169; 1870 p. 143; 1871 p. 213 u. 217.

2) Phil. Schwarzenberg, Technologie der chem. Produkte. Braunschweig 1865 p. 415.

3) Jahresbericht 1872 p. 253.

im Wechsel von Erzen oder Störungen im Betrieb vorübergehend in
genommen. In Stolberg zog man auch zuerst das Erz aus dem
ect in einen Wagen, welcher unterhalb des Schiebers angebracht ist.
orrichtungen bezeichnet Bode mit Recht als Verbesserungen am
en. Der Schüttofen gewährt den grossen Vortheil, dass arme Schwe-
hne Brennmaterial geröstet werden können und dabei reiche für den
nerprocess taugliche Gase von constanter Zusammensetzung resul-
Kommt es hierbei auf vollständige Abröstung nicht an, so steht der
en unerreicht da. In Vedrin in Belgien, wo der gute Schwefelkies
und nur der schlechte zur Darstellung von Säure benutzt wird, wer-
dem Schüttofen zufriedenstellende Betriebsresultate erzielt; ebenfalls
rg, wo nur eine Verröstung von gemischten Erzen verlangt wird.
ung von schwefelreichem Feinkies hat sich der Ofen keinen allge-
Eingang verschafft, er funktionirt — sagt der Verf. — weder in
ch noch in England (ausser in Swansea für Kupferstein) und wurde
hemischen Fabrik zu Chauny (Aisne), in Widnes (Lancashire), in
a. d. Weser und in Stolberg wegen ungenügender Abröstung und
r Flugstaubbildung wieder ausser Betrieb gesetzt.

Ofen für Feinkies von Perret war 1867 auf der Pariser Aus-
im Modell ausgestellt; Schwarzenberg hat denselben genau
en [1]). Dieser Ofen besteht aus mehreren Etagen horizontaler
welche oberhalb eines Stückkiesofens angebracht sind. Die Platten,
n einem Abstand von 30 Centim. von einander folgen, sind 5 bis
. hoch mit Feinkies bedeckt und werden von den Röstgasen be-
welche auf ihrem Wege von unten nach oben die Erze entschwefeln.
rret'sche Ofen ist in der chemischen Fabrik Wohlgelegen bei
n seit Jahren in Betrieb, im Uebrigen wohl nur auf Frankreich be-
geblieben. Die ursprünglich ausgeführten Construktionen erhoben
r als 6 Meter über die Hüttensohle; sie erforderten viele Arbeit,
Erz von einer Etage zur anderen gekrückt wurde, wobei überdies
weflige Säure verloren ging. Die neuesten Perret'schen Oefen
entlich modificirt und funktioniren ganz vorzüglich. Sie sind etwas
Meter hoch und haben nur vier Reihen Platten übereinander, welche
der Hüttensohle beschickt werden. Der Kies brennt auf jeder Platte
ig aus und es ist daher nicht nöthig, den Kies von oben nach unten
ben. Auf diese Weise werden gleiche Gewichtsmengen Stückkies
kies abgeröstet. Maletras hat zuerst in Rouen einen Plattenofen
Perret'schen Construktion angelegt, in welchem schwefelreiche
für sich ohne Stückkies und ohne Kohlenfeuerung gut abgeröstet
In Dieuze und bei Berlin sind ähnliche Oefen in Betrieb. Die
von armen Kiesen hat in Dieuze keine befriedigenden Resultate ge-
rotzdem die Erze getrocknet waren, ehe sie in den Ofen gelangten.
kies von 46—48 Proc. Schwefel wird dagegen auf 3—4 Proc.

Vergl. auch Rapports du Jury international. Paris 1868 VII p. 20.

abgeröstet. Peter Spence[1]) liess sich 1861 in England einen Ofen patentiren, um Feinkies zu rösten, wie er in ähnlicher Form vor 20 Jahren in Belgien und Stolberg bei Aachen eingeführt war. Der Ofen wurde mit Feuerung betrieben, die eine aus Gewölben gebildete Muffel zur Aufnahme der Schwefelerze erhitzt. Da durch die Arbeitsthüren viel Luft eintritt, so enthalten die Gase nur wenig schweflige Säure. In der Fabrik von Imeary bei New-Castle on Tyne ist noch ein Spence'scher Ofen in Betrieb; bei Spence selbst soll der Ofen nicht mehr funktioniren und hat derselbe überhaupt nur eine beschränkte Anwendung gefunden. Allhusen in Gateshead bei New-Castle röstet Feinkiese auf eisernen Platten, welche sich oberhalb des Stückkieses befinden. Ueber die Betriebsresultate ist nichts veröffentlicht worden.

Die *chemische Fabrik Rhenania* stellte 1873 in Wien Modelle von Röstöfen aus, welche zuerst in Stolberg nach dem Princip von R. Hasenclever und Helbig[2]) gebaut sind. Die Oefen dienen zur Röstung von feinkörnigen schwefelhaltigen Mineralien und sind hauptsächlich für Schwefelkies und Zinkblende in Anwendung. Das Neue und Eigenthümliche in der Construktion besteht darin, dass die Erze auf stark geneigten Ebenen geröstet werden, welche ein Rutschen der darauf lagernden feinkörnigen Masse zulassen, wenn an der tiefsten Stelle Erz fortgenommen wird. Der im Jahre 1870 beschriebene Plattenofen ist zur Röstung von Klopfabfällen der Stückkiese vielfach in Gebrauch und in verschiedenen Fabriken gegenwärtig in der Ausführung begriffen. Es wird ein Gemenge von dicken Graupen, feinen Graupen, Sand und Schlich aufgegeben. Die Stückkiese werden dicht bei dem Plattenthurm in gewöhnlicher Weise geröstet; die von denselben entweichenden heissen Röstgase, welche über die Platten streichen, wirken entschwefelnd auf den Feinkies. Das Erz passirt die Platten in Form eines zusammenhängenden Bandes, dessen Dicke durch den Abstand zweier Platten von einander bestimmt wird. Das Aufgeben von frischem Erz und das Entfernen der Abbrände geschieht ohne Störung des Betriebes. Man hält den oberen Spalt gehäuft mit Kies bedeckt, so dass beim Nachrutschen keine schweflige Säure durch den Trichter entweichen kann. Im unteren Theile des Ofens wird die ausgebrannte Kiesschicht von einer Walze entfernt, welche automatisch durch ein Wasserrädchen alle fünf Minuten umgedreht wird. Paul Seybel in Liesing bei Wien benutzt den Ofen im intermittirenden Betriebe, indem er alle 6 Stunden durch Drehen der Walze ca. 200 Kilogrm. Kies entfernen lässt. Da die Feinkiese bei starkem Mehlgehalt schlecht nachrutschen, so empfieht sich das Verfahren von Seybel für Erze in Schlichform. Die Abröstung erfolgt in Liesing im Plattenofen bei Erzen von Bösing in Ungarn bis zu 4 Proc., bei Erzen aus Steiermark bis 7 und 8 Proc. Schwefel. Die Stückkiesabbrände der letzten Sorte enthalten noch 5 bis 6 Proc. Schwefel, während die Bösinger Stückkiese im abgerösteten Zustande nur 2 Proc. enthalten. Die ausgebrannten Feinkiese der Grube

1) Jahresbericht 1861 p. 147, 148; 1862 p. 203.
2) Jahresbericht 1871 p. 208; 1872 p. 229.

ei Siegen zeigen einen Schwefelgehalt von 4 bis 5 Proc., je nach
se des Ofens und der Erzquantität, welche den Ofen passirt. Die
nnten Stückkiese, welche mit den Klopfabfällen gemischt abgeröstet
enthalten noch 5 Proc. Schwefel, während die reinen Stücke bis zu
entschwefelt sind. In der gesonderten Röstung liegt ein wesent-
ortschritt. Die genannten Plattenöfen geben in den meisten Fällen
friedigende Resultate. In Oker im Harz wurde der Plattenofen für
me schwefelkiesreiche Klopfabfälle gebaut, welche der Rammelsberg
aft liefert. Der dortige Betrieb änderte sich inzwischen und con-
es nach Vollendung des Baues nicht, die früher dafür bestimmten
Plattenofen zu rösten. Man beschickte denselben mit kupferreichen
war mit deren Entschwefelung unzufrieden und hat den Ofen wieder
hen. Man hat bis jetzt immer nur einen Plattenofen hinter einem
sbrenner gebaut, nicht aber wie beim Perret'schen Ofen oberhalb
heilung des Stückkiesofens ein System von Platten angebracht. Für
erthung der Klopfabfälle von Stückkiesen genügt ein Thurm, wie
n den publicirten Zeichnungen näher angegeben ist, in welchem
24 Stunden 600 bis 1000 Kilogrm. Erz von 0,1 bis 12,0 Millim.
se geröstet werden können. Andere Combinationen würden eine
ere Beschickung ermöglichen; solche Combinationen werden ohne
auch gebaut werden. Erfahrene Techniker haben Vorschläge zur
tion von Oefen mit geneigten Platten gemacht, in welchen Feinkiese
chwirkung von Stückkies und ohne besondere Feuerung wie beim
n Maletras geröstet werden könnten. Stehen reiche Kiese zur
on, so dürften sich solche Construktionen bewähren; Erfahrungen
elben fehlen bis jetzt.

s die *Verwerthung der abgerösteten Schwefelkiese* betrifft, so hatte in
zösischen Abtheilung der Wiener Weltausstellung die chemische
ler Gesellschaft St. Gobain, Chauny u. Cirey Eisen aus-
welches aus nicht kupferhaltigen Schwefelkiesrückständen dargestellt
e gute Abröstung der Schwefelkiese, welche die Erze zur Verhüttung
tauglich macht, soll dadurch bewerkstelligt werden, dass man die
in dünnen Schichten erkalten lässt und zu wiederholten Malen im
'schen Ofen abröstet. Diese Röstung wird in der Weise vor-
n, dass abwechselnd eine Platte mit Abbränden und die folgende
nem Kies beschickt wird. Die bei der Verbrennung des Feinkieses
vickelnden heissen Gase bestreichen dann die mit den Abbränden
n Platten und bewirken eine Nachröstung. Im Jahre 1859 wies
[1]) im Schwefelkies der Grube Sicilia zuerst Zink nach. P. W. Hof-
fand, dass in den Abbränden der Röstöfen dieses Zink als Sulfat
n sei und gewinnt dasselbe durch eine methodische Auslaugung. Die
esultirenden Laugen von 1,25 Vol.-Gew. enthalten, ausser geringen
Eisenvitriol, fast nur Zinksulfat, sie werden auf 1,38 Vol.-Gew.

K. List, Technisch-chemische Mittheilung, Hagen 1859.
P. W. Hofmann, Privatmittheilung.

eingedampft. Alsdann setzt man für jedes Aequivalent Zinkvitriol ein Aequivalent Chlornatrium zu; beim Erkalten krystallisirt Glaubersalz in solchen Mengen aus, dass dadurch sämmtliche Kosten gedeckt werden. Die Mutterlauge wird bis 1,60 Vol.-Gew. eingedampft und das so erhaltene Chlorzink, welches nur noch Spuren von schwefelsauren Salzen und Eisen enthält, entweder in flüssiger oder fester Form in den Handel gebracht. Nach Mittheilungen von P. W. Hofmann wird in Woclum aus dem Schwefelkiese der Sicilia in grossen Quantitäten Chlorzink dargestellt.

Richters[1]) theilt mit, in wie weit und unter welchen Bedingungen die Verhüttung so schwefelreicher Erze, wie die Kiesabbrände in Deutschland sind, vom chemischen Standpunkte aus gelingen dürfte. In der That sind mehrfach Versuche gemacht worden, die ausgebrannten Schwefelkiese zur Darstellung von Roheisen zu verwenden; bis jetzt hat sich indessen noch keines der besprochenen Verfahren Eingang verschafft. In England werden die Rückstände der spanischen, portugiesischen und ein Theil der norwegischen Kiese nach der Röstung weiter verarbeitet. Wedding und Ulrich haben die Behandlung der ausgebrannten Kiese in England genau studirt und beschrieben [2]). Das abgeröstete Erz wird von den chemischen Fabriken an die Kupferhütten geliefert mit einem Durchschnittsgehalte von 3,66 Proc. Schwefel, 58,25 Proc. Eisen und 4,14 Proc. Kupfer. Dasselbe wird zunächst gemahlen, mit 15 bis 20 Proc. Kochsalz gemischt und im Muffel- oder Flammofen einer chlorirenden Röstung unterworfen. Die dabei sich entwickelnden Gase werden in einem Koksthurm, durch welchen Wasser strömt, condensirt und so ein Gemenge von Salzsäure und Schwefelsäure gewonnen. Durch die Röstung ist das Kupfer in lösliches Chlorid übergeführt worden, welches durch Wasser und dann durch die Säure aus dem Condensationthurm extrahirt wird. Das Kupfer wird alsdann mit Eisen ausgefällt. Nach neunmaligem Auslaugen enthalten die Rückstände nur noch 0,08 bis 0,2 Proc. Kupfer und 0,16 bis 0,25 Proc. Schwefel, und werden meist als sogenanntes *purple ore* oder *blue billy* im Hohofen auf Eisen verschmolzen. Ein Theil findet zum Ausfüttern der Puddelöfen Verwendung und ein anderer kleiner Theil wird mit Kohle zu Eisenschwamm reducirt und zur Kupferfällung in den Laugen benutzt. Claudet[3]) liess sich in England ein Verfahren patentiren, um durch Fällung mit Jodkalium aus den Laugen das Silber zu gewinnen, welches als Chlorsilber in den Salzlaugen gelöst ist. Sein Verfahren lässt sich noch auf Erze anwenden, die nicht mehr als 0,027 Proc. Silber enthalten. Die bei der Extraktion der gerösteten Kiese mit Wasser entstehenden Laugen nehmen 95 Proc. des ganzen Silbergehaltes auf; aus diesen Laugen wird das Silber niedergeschlagen und aus einer Tonne Erz etwa 11,6 Grm. gewonnen. Der Reingewinn beziffert sich auf 2 Schilling per Tonne Erz, was für die Kupferhütte in Widnes 20,000 Thlr. für's Jahr ausmacht. Als die Kohlen in Lancashire 5 Schillinge die Tonne

1) Jahresbericht 1871 p. 134 u. 218.
2) Jahresbericht 1872 p. 152.
3) Jahresbericht 1871 p. 100 u. 101; 1872 p. 136.

, fällte Phillips[1]) aus den Laugen nach der Kupferextraktion das
ıs und stellte durch Verdampfung ein schönes Glaubersalz aus den-
ar. Bei den jetzigen Kohlenpreisen ist diese Fabrikation eingestellt
Die chemischen Fabriken zu Aussig und zu Griesheim hatten in
hallium in grossen Quantitäten ausgestellt. Dieses von Crookes
my[2]) entdeckte Metall wird aus dem beim Verbrennen von Schwefel-
standenen Flugstaub dargestellt, welcher sich in Kanälen zwischen
ı und Bleikammer absetzt.

as die *Röstung verschiedener Schwefelmetalle* betrifft, so giebt der Verf.
folgende Notizen: Bleistein werde in Freiberg und im Harz zur
lsäurefabrikation verwendet und zu dem Zwecke in grossen weiten
öfen von 250 Ctr. Inhalt geröstet. Der Stein verliert bei diesen
nen die Hälfte seines Schwefelgehaltes und giebt Gase, welche
r 4 bis 6 Proc. schwefliger Säure enthalten. Kupferkies werde
in Chessy als auch in Oker am Harz zur Schwefelsäuredarstellung
und zu diesem Zwecke in kleinen Schachtöfen (Kilns) geröstet. Auch
feld werden Kupferkiese in Schachtöfen entschwefelt, nachdem man
ıttöfen für diesen Zweck verlassen hat. In Swansea dagegen werde
erisirte Stein in Gerstenhöfer'schen Oefen geröstet, mit deren
; man dort zufrieden ist. Die Bleikammern liegen in Swansea ca.
r von den Oefen entfernt, so dass sich der grösste Theil des Flug-
in den langen, zu den Kammern führenden Kanälen vor dem Eintritt
leikammer absetzt. In dem classischen Berichte über die Londoner
ng von 1862 erwähnt A. W. Hofmann[3]), dass Lawes in Barking
n der Themse das zur Reinigung des Leuchtgases angewendete
reich gewordene Eisenoxyd (die Laming'sche Masse) zur Schwefel-
rikation benutzt. Diese sogenannte Laming'sche Masse wird jetzt
n der Gesellschaft St. Gobain in Aubervilliers bei Paris, von
l in Liesing bei Wien, von Kunheim u. Co. in Berlin und viel-
uch in anderen Fabriken zur Darstellung von Schwefelsäure ange-
Die Röstung geschieht zum Theil auf Thonplatten, zum Theil in
nit engen Roststäben; es werden gute, zur Schwefelsäurefabrikation
e Gase gewonnen. Auch die Zinkblende hat in den letzten Jahren
gedehnte Verwendung zur Darstellung von Schwefelsäure gefunden
l aller Wahrscheinlichkeit nach demnächst in grösserem Umfange für
weck benutzt werden.

ist das Verdienst der chemischen Fabrik Rhenania in Stolberg bei
die Verwerthung der beim Rösten der Zinkblende entweichenden
nsequent studirt und am vollkommensten durchgeführt zu haben.
r 20 Jahren wurde in Stolberg nach einem Patent von F. W. Hasen-
in einem Flammofen, der zwei Etagen hatte, Zinkblende geröstet.
e Sohle desselben bildete eine aus Gewölben construirte Muffel, in

---

Privatmittheilung.
Jahresbericht 1871 p. 1.
Jahresbericht 1863 p. 206.

welcher eine Verröstung von Zinkblende stattfand; die sich entwickelnde schweflige Säure wurde in die Bleikammern geleitet. Auf dem unteren Herde wurde alsdann die Abröstung des Erzes vervollständigt. Bei niedrigem Kiespreise rentirte sich die Blenderöstung nicht, da die Entschwefelung in der Muffel unvollständig blieb und Gase mit einem zu geringen Gehalte an schwefliger Säure in die Bleikammer gelangten. Verbessert wurde der einfache Muffelofen durch Eugen Godin, dessen Idee aber erst 1865 nach seinem Tode in Stolberg ausgeführt wurde. Die Erze hatten, ehe sie auf die von den Feuerungsgasen erhitzte Sohle des Flammofens gelangten, sieben übereinander liegende Platten aus feuerfestem Thon zu passiren. Die unten abgerösteten Erze wurden ausgezogen, die Beschickung der zweiten Platte auf die erste geschoben, die der dritten auf die zweite u. s. f., und in die siebente Abtheilung frisches Erz eingefüllt. Die Abröstung erfolgte in diesem Ofen in befriedigender Weise und die Gase waren reich an schwefliger Säure; dagegen war der Arbeitslohn kostspielig und der Gasverlust während der Beschickung bedeutend. Gab man stärkeren Zug, so wurden die Gase durch den Eintritt der Luft bei den Thüren zu sehr verdünnt. Im Jahre 1866 wurde in Stolberg der Gerstenhöfer'sche Ofen zur Blenderöstung eingeführt und längere Zeit betrieben. Es gelang jedoch im günstigsten Falle, nur die Hälfte des Schwefelgehaltes der Zinkblende nutzbar zu machen; dagegen war die Menge Flugstaub (bei dem meist feinkörnigen Zustande der dort verwendeten Zinkblende) ausserordentlich gross, so dass sich der Schüttofen für Blenderöstung in Stolberg ebensowenig als in Borbeck und Swansea bewährt hat. Seit dem Jahre 1870 combinirte man in Stolberg den vor Jahren angewandten Muffelofen mit einem System von Platten nach der Construktion von Hasenclever und Helbig. Das System hat seitdem unter Beibehaltung des Princips der geneigten Platten wesentliche Modificationen erfahren, bis sich ein Röstofen für Zinkblende ausgebildet hat, der seit einigen Jahren in unveränderter Form beibehalten werden konnte [1]). Die Feuergase, welche die Muffel umspült haben, erhitzen von unten eine aus Platten gebildete geneigte Ebene von etwa 8 Meter Länge. Der so construirte Ofen functionirt in Oberhausen und Stolberg und ist in Lethmathe bei Iserlohn und Rosdzin in Schlesien im Bau begriffen. Der Kohlenverbrauch ist derselbe wie bei den in den Zinkhütten üblichen gewöhnlichen Röstöfen (28 Proc. Steinkohlen auf 100 rohe Zinkblende). Der Arbeitslohn stellt sich um 1,60 Mark pro 100 Kilogrm. rohe Blende höher.

In Freiberg kommt eine schwarze Blende, welcher in nicht unbeträchtlichen Mengen Schwefelkiese beigemengt sind, für die Schwefelsäurefabrikation zur Verwendung, indem die Stückerze in grossen Schachtöfen (Kilns) vorgeröstet werden. Die Abbrände werden alsdann gemahlen und in einem Flammofen ohne Benutzung der schwefligen Säure fertiggeröstet.

Indem der Verf. zur *Schwefelsäurebildung in Bleikammern* übergeht, erwähnt er die Vorschläge, die Schwefelsäurefabrikation in Bleikammern

1) Jahresbericht 1872 p. 229.

dere Apparate zu ersetzen. Verstraet[1]) will zu diesem Zwecke . aus Thongefässen in Anwendung bringen. Die Methode von aet hat ebensowenig wie frühere Vorschläge zur Darstellung von säure nach einem anderen, als dem herkömmlichen Verfahren e Bedeutung erlangt.

chemische Vorgang der Schwefelsäurebildung in der Bleikammer damit zusammenhängenden Reaktionen sind in letzter Zeit weiter t worden. Reich führte (1858) eine Untersuchungsmethode für e Säure in den Röstgasen der verschiedenen Oefen ein, welche viel- Gebrauch gekommen ist. Es wird hierzu eine Lösung von Jod in n von bekanntem Gehalt angewandt, der man etwas Stärke zusetzt. spiration wird das zu untersuchende Gas so lange durch die blaue it geleitet, bis Entfärbung eintritt. Hat man das Volumen der Gase gemessen, so kennt man den Gehalt derselben an schwefliger Diese Untersuchungsmethode hat den grossen Vortheil, dass sie von wöhnlichen Arbeiter genau ausgeführt werden kann, und man im rium nur die Jodlösung herzustellen braucht. Die der Theorie nach afteste Zusammensetzung der Röstgase ist zuerst von Gersten- urch Rechnung festgestellt und bereits im Jahre 1866 verschiedenen en Fabriken mitgetheilt worden. Dieselbe Berechnung mit geringer ng hat später auch Schwarzenberg gegeben. Nach dessen sollen bei gutem Kammergange die Austrittsgase noch 5 Vol.-Proc. f enthalten und ergiebt sich als normale Zusammensetzung der Gase tritt in die Bleikammer für den Betrieb mit Schwefel:

11,23	Vol.-Proc.	schweflige Säure,
9,77	„	Sauerstoff,
79,00	„	Stickstoff.

den Betrieb mit Schwefelkies (bei 6,4 Proc. Sauerstoff beim Aus- der Kammer):

8,59	Vol.-Proc.	schweflige Säure,
9,87	„	Sauerstoff,
81,54	„	Stickstoff.

für je 1000 Grm. Schwefel, welcher in der Form von Zweifach- eisen benutzt wird, 8144,9 Liter und für 1000 Grm. Schwefel, im freien Zustande verbrannt wird, nur 9166 Liter Gas auf 0° tur und 760 Millim. Quecksilberdruck berechnet in die Kammer , so liefert eine gewisse Menge Schwefel, wenn sie als Zweifach- eisen verwendet wird, $\frac{8144,9}{6196}$ = 1,314mal so viel Gas, als wenn in freiem Zustande verbrennt. Diese Zahl repräsentirt das Ver- des für die Röstung von Kies gegenüber dem Betrieb mit Schwefel ligen grösseren Bleikammervolumen für die gleiche Produktion von

---

[1]) Jahresbericht 1865 p. 226.

Schwefelsäure. Gerstenhöfer nimmt für die beim Kammerbetrieb austretenden Gase, sowohl bei der Röstung von Schwefelkies als bei der Verbrennung von Schwefel einen normalen Gehalt von 6 Vol.-Proc. Sauerstoff an. Es ergiebt sich alsdann als theoretisch vortheilhafteste Zusammensetzung der Eintrittsgase, beim Verbrennen von Schwefel:

10,65	Vol.-Proc.	schweflige Säure,
10,35	"	Sauerstoff,
79,00	"	Stickstoff.

Bei der Röstung von Schwefelkies:

8,80	Vol.-Proc.	schweflige Säure,
9,60	"	Sauerstoff,
81,60	"	Stickstoff.

Die Angaben über den Gehalt an Sauerstoff in den Austrittsgasen der Kammer variiren innerhalb weiterer Grenzen. Nach Rud. Wagner[1]) soll die aus der Kammer austretende Luft nicht mehr als 2 bis 3 Proc. Sauerstoff enthalten. Scheurer-Kestner giebt in einer Privatmittheilung an A. W. Hofmann an, dass die Gase beim Austritt aus der Bleikammer 6 Proc. Sauerstoff enthielten (abgesehen von dem in den nitrosen Säuren enthaltenen Sauerstoff). Diese schwankenden Angaben rühren wohl daher, dass manche Fabrikanten mit, manche ohne Gay-Lussac's Absorptionsthurm für nitrose Säure arbeiten.

Zur Bestimmung des Sauerstoffes sind neuerdings verschiedene Apparate eingeführt worden mit besonderer Berücksichtigung des Bedürfnisses, dass in kurzer Zeit zuverlässige Proben von einem Arbeiter gemacht werden können. Mit Recht hebt Winkler[2]) die hohe Bedeutung von Gasanalysen für die Technik hervor und beschreibt einen von ihm für diesen Zweck construirten Apparat. Auch Max Liebig[3]) hat für den gleichen Zweck einen brauchbaren Apparat genau beschrieben. Von Interesse für Theoretiker und Praktiker sind die Untersuchungen über die *Theorie der Schwefelsäurefabrikation* von R. Weber[4]) in Berlin.

Kolb entwickelte (1871) die verschiedenen Theorien der Schwefelsäurefabrikation in historischer Reihenfolge und ist der Ansicht, dass Péligot die beste Erklärung für die Bildung von Schwefelsäure gegeben habe. Péligot macht 1844 darauf aufmerksam, dass sich bei regelmässigem Kammergange niemals Bleikammerkrystalle bilden. Er behauptet, es sei die Salpetersäure, welche die schweflige Säure zur Schwefelsäure oxydire und stellt für den Bleikammerprocess die bekannte Reihe von Formeln.

Winkler nimmt an, dass der Process der Schwefelsäurebildung im Wesentlichen auf der Wechselwirkung zwischen schwefliger Säure und Unter-

---

1) R. Wagner, Handbuch der chem. Technologie. Leipzig 1873. 9. Aufl. p. 238.

2) Jahresbericht 1872 p. 885.

3) Jahresbericht 1873 p. 238 (vergl. Fr. Bode u. L. Vogt, Jahresbericht 1873 p. 243).

4) Jahresbericht 1862 p. 208; 1864 p. 157; 1871 p. 219.

säure unter Einfluss des Wasserdampfes beruhe. Nach seiner Ansicht e hierbei die Verbindung von Schwefelsäure und salpetriger Säure, sich in Form der oft beobachteten weissen Nebel zu Boden senkt, t der dünnen heissen Kammersäure in Berührung kommt und sich in n auflöst, wobei salpetrige Säure in Gasform frei wird, welche ein uantum schwefliger Säure oxydirt, sich dabei in Stickoxyd verwandeln, em es sich des vorhandenen Sauerstoffs bemächtigt, zu Untersalpeter- ird und so den Kreislauf auf's Neue eröffnet. R. Hasenclever n seiner Abhandlung über Röstöfen die Reaktionen so dar, dass sich enwart von Wasserdampf aus schwefliger Säure und salpetriger Säure lsäure und Stickoxyd erzeugen; das Stickoxyd werde alsdann durch t wieder in salpetrige Säure verwandelt, welche den Process der lsäurebildung weiter fortsetze. F. Bode ist mit dieser Vorstellung clever's nicht einverstanden, da nach dessen Formeln die Zer- und Neubildung der salpetrigen Säure unter gleichen Bedingungen itig von statten gehen müsse und stehe überdiess mit der Auffassung nkler und mit bekannten chemischen Sätzen in Widerspruch. Un- n ist, dass in der Bleikammer Stickoxydgas wiederholt oxydirt und wird und wenn man allerdings annehmen muss, Zersetzung und ung finde zu gleicher Zeit statt, so ist damit nicht behauptet, dass er denselben Bedingungen stattfinde. Moleküle von Wasserdampf, off, nitroser Säure, schwefliger Säure und Schwefelsäure durchziehen Stickstoffatmosphäre die Bleikammern von einem Ende zum andern. e übrigens, meint der Verf. mit Recht, von den verschiedenen Theorien wefelsäurebildung in den Bleikammern, welche Berzelius, Davy, Provostage, Péligot, Weber, Winkler u. A. nach ein- ufgestellt haben, nicht die eine oder andere durch exacte Versuche g festgestellt worden ist, begnüge man sich zweckmässig mit ffassung, welche Clément und Desormes schon im Anfange Jahrhunderts aussprachen: „*Ainsi l'acide nitrique n'est que l'instrument génation complète du soufre; c'est sa base le gaz nitreux, qui prend e à l'air atmosphérique pour l'offrir à l'acide sulfureux dans un état, qui ienne.*"

. Weber hat auch über die *Verluste an Salpeter* bemerkens- Beobachtungen gemacht. Er wies nach, dass nicht nur durch Ent- von Stickoxyd und salpetriger Säure Verluste an Salpetersäure ent- können, sondern dass salpetrige Säure bei Ueberschuss von Wasser hweflige Säure leicht zu Stickoxydulgas reducirt würde. Auch Fremy [1]) ass in den Eintrittsgasen der Bleikammer nitrose Säure zu Stickoxydul bst zu Stickstoff reducirt werde, wenn die schweflige Säure zu heiss concentrirt ist. Kuhlmann berichtete über denselben Gegenstand Jury der Wiener Ausstellung [2]). P. W. Hofmann [3]) theilte (1870)

Compt. rend. LXX p. 61.
Jahresbericht 1873 p. 236.
Jahresbericht 1870 p. 168.

mit, dass, wenn man schweflige Säure in mit Salpetersäure geschwängerte Schwefelsäure leitet, welche das Volumgewicht 1,7 besitzt, die Salpetersäure in Verbindungen reducirt würde, die mit der vorhandenen concentrirten Schwefelsäure die sogenannten Kammerkrystalle bilden, ohne dass dabei merkbare Mengen von Stickstoffoxydul gebildet würden. Nach Feststellung dieser Thatsachen suchte er bei der Schwefelsäurefabrikation auf folgende Weise davon Nutzen zu ziehen: Er verringerte in der ersten Kammer (sogen. Tambour) den Dampfstrahl in der Weise, dass nur Schwefelsäure von 1,7 Volumgewicht producirt wurde, und fand sofort die Laboratoriumsversuche in der Art bestätigt, dass eine viel geringere Quantität Salpetersäure für dieselbe Menge Schwefelsäure nöthig war. Beobachtet man ausserdem noch die Vorsichtsmaassregel, dass man, wenn durch ein Versehen das Volumgewicht der Kammersäure gefallen ist, man dasselbe durch Zusatz von Schwefelsäurehydrat wieder auf 1,7 Volumgewicht erhöht, so lässt sich dadurch ein geringerer Verbrauch von 1 Pfd. Salpetersäure für 100 Pfd. Schwefel erzielen. In den *Chemical News* [1]) wurde der Vorschlag P. W. Hofmanns, von Gibbins, Peter Spence u. A. eingehend erörtert, das Verfahren auch in deutschen chemischen Fabriken versuchsweise eingeführt, aber nicht beibehalten.

Winkler [2]) veröffentlichte 1867 interessante Untersuchungen über die chemischen Vorgänge in den Gay-Lussac'schen Condensationsapparaten der Schwefelsäurefabriken. Bei den meisten Schwefelsäurefabriken fehlte noch vor zehn Jahren der Gay-Lussac'sche Thurm zur Absorption der salpetrigen Säure, welche am Ende der Bleikammer entweicht. In manchen Fabriken war ein solcher Bleithurm vorhanden, wurde aber meist gar nicht benutzt. Gay-Lussac in Verbindung mit Lacroit führte schon 1842 sein Verfahren ein (in Chauny [Aisne] Frankreich) um die aus den Bleikammern entweichenden Stickstoffverbindungen durch concentrirte Schwefelsäure zu absorbiren und so von Neuem für die Darstellung von Schwefelsäure nutzbar zu machen, zu einer Zeit also, wo die Schwefelsäure noch fast ausschliesslich aus Schwefel dargestellt wurde. In Fabriken, welche mit Schwefel arbeiten, ist meist eine regelmässige Gasentwickelung und wurden daher auch damals hinsichtlich des Salpeterverbrauchs zufriedenstellende Ergebnisse erzielt. Mit der Einführung des Schwefelkieses, zumal als man noch die ersten unvollkommenen Röstöfen betrieb, gestaltete sich die Gaszuführung minder regelmässig und wurde dadurch der Process in den Bleikammern vielfachen Störungen unterworfen. Der Gay-Lussac'sche Apparat fing daher an, schlechte Betriebsresultate zu geben. Gegenwärtig nachdem Gerstenhöfer und Schwarzenberg Berechnungen über die theoretisch vortheilhafteste Zusammensetzung der Röstgase angestellt haben, nachdem man gelernt hat, durch einfache Bestimmung der schwefligen Säure die Zusammensetzung der Gase nach Reich zu controliren, nachdem überhaupt durch die Untersuchungen von Weber und Winkler über den Process der Schwefelsäure-

1) Jahresbericht 1870 p. 168.
2) Jahresbericht 1867 p. 174.

bildung mehr Licht verbreitet worden ist, wird auch mit den Kiesöfen eine regelmässige Gasentwickelung erzielt. Mit gutem Erfolge wurde daher der Gay-Lussac'sche Apparat 1865 in Freiberg eingeführt und so betrieben, dass die Resultate hinsichtlich des Salpeterverbrauchs alle früheren übertreffen. Gerstenhöfer hat das Verdienst zu diesen Errungenschaften beigetragen und die Erfahrungen von Freiberg weiter verbreitet zu haben, so dass bereits in Aussig, Liesing, Hautmont, Berlin, Brüssel, Griesheim, Hannover, Stolberg und in anderen Fabriken Gay-Lussac'sche Thürme nach Freiberger Muster eingeführt sind. Seitdem man angefangen hat, regelmässige Bestimmungen der schwefligen Säure in den Röstgasen nach Reich auszuführen und regelmässig die Thurmsäure aus dem Gay-Lussac'schen Apparate nach Winkler auf salpetrige Säure zu untersuchen, datirt eine neue Aera für die Schwefelsäurefabrikation.

Was die *Construktion der Bleikammern* betrifft, so herrschen nach dem Verf. über die zweckmässigste Form noch verschiedene Ansichten. A. W. Hofmann sprach (1862) die Ansicht aus, dass die Bildung von Schwefelsäure unabhängig sei von der Oberflächen-Wirkung und wird diese Erfahrung von vielen alten Fabrikanten bestätigt. Stas hat in der chemischen Fabrik von de Hemptine in Brüssel auch durch Experimente bewiesen, dass die Schwefelsäureproduktion unter sonst gleichen Umständen dem Kammervolumen proportional sei. Smith sprach (1872) die Ansicht aus, dass das Innere einer Bleikammer noch ein unbekanntes Land sei und macht als Beitrag zur Erforschung desselben interessante Angaben über den Gehalt der Kammergase an schwefliger Säure, Salpetersäure und Schwefelsäure. Unter Anderem hat er gefunden, dass in der Nähe der fertigen Schwefelsäure die Neubildung am grössten sei und glaubt sich aus seinen Untersuchungen zu dem Schlusse berechtigt, dass diejenige Kammer die beste sei, welche eine Höhe von 8 Meter, eine Breite von 9 Meter und eine Länge von 60 Meter habe. R. Hasenclever hat indessen die Ansicht von Smith nicht bestätigt gefunden. Er hing in verschiedener Höhe der Bleikammern gleich grosse Bleischalen auf, welche von einem Deckel in Abstand von 30 Centim. überdacht waren und bestimmte das Quantum Schwefelsäure, welches sich in derselben Zeit in den verschiedenen Gefässen gebildet hatte. Smith hat wahrscheinlich Gase aus der Kammer aspirirt und darin die Schwefelsäure bestimmt. Es versteht sich von selbst, dass auch dann, wenn die Schwefelsäure sich überall gleichmässig bildet, die von unten gezogenen Proben dennoch eine grössere Quantität Schwefelsäure zeigen müssen, da die oben gebildete Schwefelsäure abwärts fällt. Smith scheint daher in diesem Falle aus seinen Untersuchungen nicht den richtigen Schluss gezogen zu haben. Aus der für den gleichen Kubikinhalt ziemlich gleichmässigen Schwefelsäureproduktion in verschiedener Höhe der Bleikammer schloss Hasenclever, dass innerhalb gewisser Grenzen diejenige Kammer die beste sei, welche für einen Kubikmeter Inhalt am wenigsten Quadratmeter Blei gebrauche.

Die Bleikammer, welche Hasenclever zuletzt in der chemischen Fabrik Rhenania in Stolberg aufführte, hat 10 Meter Höhe, 10 Meter Breite und 40 Meter Länge; erfordert also per Kubikmeter Inhalt 0,45 Quadrat-

meter Blei. Bei fast allen früheren Kammerbauten wurde mehr Blei verbraucht.

Ueber den *Gehalt der producirten wässerigen Schwefelsäure* existiren in den chemischen Fabriken verschiedene mehr oder weniger von einander abweichende Tabellen. In den neuesten Lehrbüchern u. A. haben die Angaben von Bineau als die richtigsten Eingang gefunden. In vielen Schwefelsäurefabriken rechnet man dagegen immer noch nach den älteren Angaben von Vauquelin, d'Arcet, Dalton und Ure. Bei Aufstellung der letzteren Tabellen wird angenommen, dass die Schwefelsäure des Handels von 66⁰ B. nicht reines Hydrat sei, sondern bei einem Volumgewicht von 1,830 etwa 6 bis 7 Proc. Wasser mehr als H_2SO_4 enthalte. In neuester Zeit hat J. Kolb [1]) ausführliche und genaue Untersuchungen über den Gehalt von Säure verschiedener Volumgewichte an Monohydrat veröffentlicht, durch welche die Angaben von Bineau zum grössten Theil ihre Bestätigung finden. Der Unterschied, welcher in dieser Beziehung bisher geherrscht hat, rührt aber nicht nur von den ungleichen Gehalten her, welche verschiedene Tabellen geben, sondern auch von der ungleichen Graduirung der Baumé'schen Aräometer selber. Gerlach [2]) hat eine interessante Zusammenstellung der specifischen Gewichte gegeben, welche den einzelnen Graden der Aräometerscalen entsprechen. Da in den Schwefelsäurefabriken meist nur nach Baumé-Graden gerechnet wird, so ist eine einheitliche Graduation dieses Aräometers sehr zu wünschen. Kolb hat auch bereits in der von ihm aufgestellten Tabelle eine neue, von Vielen bereits adoptirte Graduation eingeführt, wo 0 Grad B. gleich ist dem Volumgewicht des Wassers bei 15⁰ C. und 66⁰ B. gleich dem Volumgewicht des Schwefelsäuremonohydrats bei 15⁰ C. (= 1,842). Das Verhältniss von Grad B. und Volumgewicht demzufolge ausgedrückt durch die Gleichung

$$d = \frac{144,3}{144,3 - n}$$

wo d das Volumgewicht und n den Grad B. bedeutet.

Es wäre, sagt der Verf., wünschenswerth, wenn sämmtliche Schwefelsäurefabrikanten gleiche Reduktionstabellen bei ihren Berechnungen zu Grunde legten, denn bei den Angaben über das Ausbringen von Schwefelsäure von 66⁰ B. aus Kies und Schwefel werden häufig verschiedene Tabellen benutzt, so dass sich dann die Betriebsresultate verschiedener Fabriken nicht immer direct mit einander vergleichen lassen. Die folgende Zusammenstellung der Angaben verschiedener Tabellen ist in dieser Beziehung von Interesse:

(Siehe nebenstehende Tabelle.)

Was die *Reinigung der Schwefelsäure* betrifft, so enthält die Schwefelsäure des Handels meist geringe Mengen von Blei, Eisen und Arsen, abgesehen von Spuren Selen oder Thallium, die darin gelöst sein können. Nur bei vereinzelten Fabrikationen kommt es darauf an, dass eine reine Säure im

1) Jahresbericht 1873 p. 243.
2) Jahresbericht 1871 p. 267.

Vol.-Gew. nach Kolb.	Gehalt der Schwefelsäure an Monohydrat nach: Vauque-lin.	d'Arcet.	Tabellen verschiedener Fabriken.				Bineau.	Kolb.
1,075	11,73	0	11,5	11,40	0	10,98	11,0	10,8
1,162	24,01	0	23,3	23,46	0	21,97	22,4	22,2
1,263	36,52	0	36,9	36,60	0	35,93	34,9	34,7
1,383	50,41	0	51,6	51,49	0	49,94	48,4	48,3
1 530	66,54	66,45	66,9	66,17	63,8	62,92	62,7	62,5
1,711	84,22	82,34	83,3	82,80	79,4	79,90	78,0	78,1
1,842	100,00	100,00	100,0	100,00	94,0	97,87	100,0	100,0

Betriebe angewendet wird, wie z. B. zur Darstellung von eisenfreiem
alz für Spiegelglasschmelzen. In den meisten Fällen ist der Eisen-
gehalt der Schwefelsäure ihrer Verwendung nicht nachtheilig. Will
Metallsalze aus der Säure entfernen, so lässt sich dieses einfach durch
ion bewirken. Die Beseitigung des Arsengehaltes der Schwefelsäure
grösserer Wichtigkeit und sind zur Erreichung dieses Zieles ver-
e Vorschläge gemacht worden. H. A. Smith[1]) hat ausführliche
hungen über den Arsengehalt von Schwefelkiesen mitgetheilt. Er
Schwefelkies von:

Spanien	Tharsis & Co. .	1,651	Proc. Arsen
	Mason	1,745	„ „
Belgien		0,943	„ „
Westphalen		1,878	„ „
Norwegen		1,649	„ „
„	(schwefelreich) . .	1,708	„ „

im Rösten bleibt ein Theil des Arsens in den Abbränden zurück, ein
tzt sich in den zur Bleikammer führenden Kanälen ab, ein weiterer
langt in die Schwefelsäure, geht mit dieser in die verschiedenen mit
lfe dargestellten Produkte über und findet sich schliesslich in dem
Sodarückständen regenerirten Schwefel wieder.

as die *Abscheidung des Arsens aus der Schwefelsäure* anlangt, so sind
etzten Jahren über diesen Gegenstand mehrere wichtige Beobachtungen
worden. Bussy und Buignet[2]) haben die gebräuchlichen Me-
der Entfernung dieser Verunreinigung in der Schwefelsäure untersucht
unzureichend erkannt. Vermittelst Schwefelwasserstoff oder Schwefel-
erfolgt die Beseitigung des Arsens nicht vollständig. Die Anwendung
Mittel erheischt ferner eine starke Verdünnung der zu reinigenden
säure. Versucht man die unreine Säure durch Destillation zu reinigen,
man unter Umständen ein arsenfreies Produkt; in den meisten Fällen
aber arsenhaltige Säure über. Bussy und Buignet haben die

Jahresbericht 1871 p. 207.
Jahresbericht 1864 p. 159.

Bedingungen festgestellt, unter denen eine arsenfreie Säure gewonnen wird; sie fanden, dass eine Schwefelsäure, welche das Arsen in Form von Arsensäure enthält, durch Destillation gereinigt werden kann, nicht aber bei Gegenwart von arseniger Säure. Die Arsensäure verbleibt nämlich vollständig im Destillationsrückstande, während die arsenige Säure mit übergeht. Mit Rücksicht hierauf empfehlen Bussy und Buignet die käufliche Säure, welche sowohl arsenige Säure als auch Arsensäure zu enthalten pflegt, mit Salpetersäure zu behandeln, wodurch die arsenige Säure höher oxydirt wird. Diese Säure ist alsdann zur Zerstörung der salpetrigen Säure mit etwas Ammoniumsulfat zu vermischen und zu destilliren. L. Buchner[1]) hat sein früheres Verfahren zur Beseitigung des Arsens, welches darin bestand, Schwefelsäure mit Chlorwasserstoffsäure zu erhitzen, modificirt. Er hat anerkannt, dass vermittelst Chlorwasserstoffsäure das Arsen sich nicht entfernen lässt, wenn es in Form von Arsensäure in der rohen Schwefelsäure sich befindet. Um die Arsensäure in arsenige Säure überzuführen, wird entweder die zu reinigende rohe Säure zuerst mit etwas Kohle erhitzt und sodann mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, oder es wird das Erhitzen mit Kohlen und das Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure gleichzeitig vorgenommen. Da erfahrungsmässig die Säuren in den meisten Fällen Arsensäure enthalten, so ist die Erhitzung mit Kohlen in jedem Falle anzurathen. Blondlot[2]) empfiehlt die Umwandlung der arsenigen Säure in Arsensäure bei einer durch Destillation zu reinigenden Schwefelsäure nicht durch Salpetersäure, sondern durch Braunstein oder Kaliummanganat zu bewirken. Lyte[3]) schlägt vor, die rohe Säure zuerst mit $^1/_4$ bis $^1/_2$ Proc. Oxalsäure in einer Schale auf 110° zu erhitzen, dann mit chromsaurem Kali zu versetzen, schliesslich zu destilliren. Die Oxalsäure beseitigt die salpetrige Säure, die Chromsäure verwandelt die arsenige Säure in Arsensäure. In Freiberg und Oker wird (wie Fr. Bode 1874 — siehe unten — ausführlich geschildert) die Schwefelsäure durch Schwefelwasserstoff gereinigt und ist dies Verfahren besonders empfehlenswerth, seitdem das Gas nicht mehr in die Flüssigkeit eingeleitet wird. Man lässt die Schwefelsäure in einem Fällthurm abwärts fliessen, in welchem Prismen wie im Gerstenhöfer'schen Ofen, aber von Blei angebracht sind, jedoch mit dem Unterschied, dass eine Kante nach oben und eine Fläche nach unten gekehrt ist. In diesen Fällthurm tritt unten ein Schwefelwasserstrom, welcher aus Rohstein und Schwefelsäure entwickelt wird. Durch das Abfliessen der Säure in dünnen Schichten ist die Ausfällung des Schwefelarsens eine recht befriedigende.

Der Verf. bespricht nun die *Concentration der Schwefelsäure.* Die zu dem Ende in den Schwefelsäurefabriken gebräuchlichsten Apparate sind:

α) Eindampfpfannen aus Blei, welche auf gusseisernen Platten stehen mit directer Feuerung unter den Platten.

β) Mit oberschlägigem Feuer betriebene Bleipfannen, deren Ränder doppelte

1) Jahresbericht 1864 p. 160.
2) Jahresbericht 1864 p. 162.
3) Jahresbericht 1864 p. 163.

n haben und mit Wasser gekühlt werden können, um das Abschmelzen zu verhüten, oder die Concentration wird bewerkstelligt:
urch gespannten Wasserdampf oder
urch heisse schweflige Säure.

Anwendung des zuerst angeführten Concentrationsapparates, nämlich n Pfannen mit directem Feuer, hält es Hasenclever[1]) für ig, das Verdampfen durch Thermometer zu controliren, da bei zu nperaturen das Blei leicht zerstört wird. Eingangs der erwähnten g bespricht der Verf. die Einwirkung der Schwefelsäure auf das theilt als das Ergebniss seiner Erfahrungen mit, dass ganz reines der Concentration von Schwefelsäure mehr angegriffen werde, als eines Metall. Dieselbe Beobachtung ist bekanntlich schon früher ert und Johnson[2]) gemacht worden. Bestehen die zur Ver- verwendeten offenen Pfannen aus nicht gar zu weichem Blei, so selben lange aushalten, wenn der Arbeiter die Concentration mit en Sorgfalt überwacht. Chandelon in Lüttich hat den zweck- Vorschlag gemacht, die Feuergase jeder Schwefelsäureconcentration esonderen kleinen Schornstein zu führen, da man nicht beurtheilen ein Schwefelsäureverlust stattfindet, wenn Wasserdampf, Salzsäure euergase einer chemischen Fabrik zusammen durch einen grossen n abgeführt werden.

gewöhnliche Concentration in offenen Pfannen ist einfach und des- heute vorwaltend in Anwendung, obwohl sie, was Reparaturen, brauch und Säureverlust anlangt, gerade nicht sehr empfehlenswerth odampfofen, in welchem die Flamme die Oberfläche der Säure direct war früher vielfach in England im Gebrauch und wurde in Deutschland Verf. zuerst in der chemischen Fabrik zu Lüneburg eingeführt. halten jahrelang ohne Reparatur, brauchen wenig Brennmaterial ntration, haben aber den Uebelstand, dass sehr leicht eine Ueber- attfindet und alsdann beträchtliche Quantitäten Schwefelsäure mit gasen entweichen. Aus diesem Grunde sind diese Abdampföfen Orten, wo sie eingeführt waren, wieder ausser Betrieb gesetzt

erste Idee, Schwefelsäure mit indirectem Wasserdampf zu concen- tirt aus dem Jahre 1865 und rührt von Carlier[3]) her, dem der chemischen Fabrik in Duisburg. Nach verschiedenen dort n Versuchen wird jetzt laut Mittheilungen von F. Curtius das n in mit Blei ausgekleideten Holzkästen vorgenommen, welche e und Breite von 4 Meter haben. Auf dem Boden jedes Kastens i Bleischlangen von je 45 Meter Länge, 0,03 Meter lichter Weite 7 Meter Wandstärke, durch welche der Dampf strömt, während n mit Säure gefüllt ist. Damit das Condensationswasser aus den

---

ahresbericht 1872 p. 238.
ahresbericht 1863 p. 210.
ahresbericht 1872 p. 241.

Röhren gut abläuft, hat der Boden die Form einer abgestumpften Pyramide und ist der Behälter in der Mitte 0,60 Meter und an den Seiten 0,30 Meter hoch. Die beiden Enden jeder Rohrleitung stehen mit dem Dampfkessel in Verbindung und können durch Hähne abgesperrt werden. Der Dampfkessel liegt etwas tiefer als die Concentrationskästen, welche ihren Dampf aus einer von dem Dome des Kessels abführenden Leitung erhalten. Die Röhren, welche den Dampf aus den Concentrationskästen entlassen, neigen sich nach dem Dampfraume des Kessels hin, so dass sie ein Zurückfliessen des Condensationswassers in den Kessel gestatten. Der Betrieb ist ein intermittirender. Der Concentrationskasten wird mit Kammersäure von 1,5 Volum-Gewicht gefüllt und so lange mit Dampf erwärmt, bis das Volum.-Gewicht auf 1,7 gestiegen ist. Alsdann wird der ganze Inhalt des Kastens in einen mit Blei ausgekleideten Holzbehälter entleert. In diesem Säurereservoir befindet sich ein Schlangenrohr, welches die Kammersäure auf ihrem Wege nach den Concentrationskästen passiren muss, diese letzteren werden also stets mit einer durch die heisse concentrirte Flüssigkeit bereits vorgewärmten Säure gespeist. Die Dampfspannung im Kessel beträgt drei Atmosphären Ueberdruck und werden in einem Apparate von der angegebenen Grösse pro 24 Stunden 5000 Kilometer Säure von 1,7 Volum-Gewicht eingedampft. Der Kohlenverbrauch stellt sich auf 9 Kilogrm. Steinkohlen für je 100 Kilogrm. concentrirte Schwefelsäure. Der Bleiconsum beträgt pro Tonne Schwefelsäure 0,2 Kilogrm. Blei. Dem Kessel braucht nur in dem Maasse Wasser zugepumpt zu werden, als durch undichte Flanschen Dampf verloren geht. Es ist rathsam, über dem Concentrationskasten einen Bretterverschlag anzubringen, um bei einem etwaigen Platzen der Dampfröhren eine Verletzung der Arbeiter durch die umhergeschleuderte heisse Schwefelsäure zu verhüten.

Delplace macht in der Fabrik zu Stolberg die wichtige Beobachtung, dass die bleiernen Dampfröhren besonders an derjenigen Stelle angegriffen werden, an welcher sie in die Schwefelsäure eintauchten. Der Staub, welcher sich, wenn auch in geringem Maasse, im Laufe der Zeit auf den Röhren ansetzt, saugt durch Capillarattraktion die Schwefelsäure einige Centimeter über das Niveau der Flüssigkeit in der Pfanne; diese Säure wird durch den Dampf sehr bald concentrirt und giebt auf diese Weise zu einer starken Corrosion des Bleies Veranlassung. Seitdem man an der Stelle, wo das Dampfrohr in die Säure taucht, eine nach oben sich öffnende Bleiglocke von etwas grösserem Durchmesser als der des Dampfrohres an letzteres angelöthet hat, ist dem erwähnten Uebelstande vollkommen abgeholfen. Die äussere Bleiwand der Glocke ist auch jetzt noch mit einer dünnen feuchten Staubschicht bekleidet, die aber nicht mehr durch Dampf erwärmt wird.

Die Dampfconcentration hat sich in den letzten Jahren vielfach Eingang verschafft. Es verflüchtigt sich wegen der niedrigen Temperatur bei der Dampfconcentration keine Schwefelsäure; auch hat das Verfahren noch den grossen Vortheil der Reinlichkeit, des sehr geringen Kohlenverbrauchs und einer wesentlichen Verminderung des Arbeitslohns. Auch die heissen Gase der Kiesöfen werden vielfach zum Eindampfen der Schwefelsäure benutzt. In diesem Falle stellt man Bleipfannen auf oder hinter die Kiesbrenner, oder

t die schweflige Säure aus den Oefen in einen mit hart gebrannten
inen ausgefüllten Bleithurm. Die Anlage von Pfannen auf den
t den Uebelstand, dass wenn die Pfannen undicht werden, die aus-
Säure den Ofen ruinirt. Es ist in der That mehrfach vorgekommen,
derartiger Construktion die Schwefelsäurefabrikation bereits nach
st eingestellt und der Kiesofen ganz neu aufgebaut werden musste.
after ist es, die Pfannen hinter dem Ofen aufzustellen und gleich
eiten Kanal zu construiren, welcher den Ofen mit der Kammer in
ng setzt, so dass auch für den Fall, dass Reparaturen an den Pfannen
lig werden, die Schwefelsäurefabrikation unbehindert fortbetrieben
ann.

e weit bessere Verwerthung der heissen schwefligen Säure für die
ler Concentration findet im Glover'schen Thurm statt, welcher in
zuerst eingeführt und von Lunge [1]) ausführlich beschrieben worden
Glover-Thurm lässt sich neben der Concentration der Kammersäure
tig auch die Denitrification der Schwefelsäure aus den Gay-Lus-
n Apparaten sehr gut bewerkstelligen.

s die Concentration der Schwefelsäure von 60° B. auf 66° B. betrifft,
lieselbe an manchen Orten in Glasgefässen, in den meisten Fabriken
Platinapparaten ausgeführt. Dem Verf. sind keine genaueren An-
er die Kosten an Glas, Kohlen und Arbeitslohn bekannt geworden,
ie Concentration in Glasgefässen, für die Gewichtseinheit Schwefel-
n 1,840 Vol.-Gew. berechnet, verursacht; nach Mittheilungen eng-
'abrikanten, die ihm zu Gebote stehen, sind aber diese Kosten erheb-
er als bei der Concentration in Platingefässen. Man hat zwar auch
gemacht, in Glasretorten continuirlich einzudampfen, indessen
die Platinapparate gleichwohl günstigere Betriebsresultate liefern.
rer-Kestner [2]) giebt den Verlust an Platin für eine Tonne
säure auf 2 Grm. an. In einem Schreiben an A. W. Hofmann
et Scheurer-Kestner die Verluste genauer und theilt mit, dass
während dreier Perioden genaue Erfahrungen gesammelt wurden.
d, dass sich von 1854—1856, in welchem Zeitraum die Schwefel-
nen geringen Gehalt von schwefliger Säure enthielt, auf die Tonne
säure von 1,84 Vol.-Gew. 1,92 Grm. Platin auflöste. Von 1856
2 enthielt die Kammersäure salpetrige Säure, während dieser Periode
uf die Tonne Schwefelsäure von 1,8 Vol.-Gew. 2,52 Grm. Platin
Von 1862—1866 löste sich auf das gleiche Gewicht berechnet
n Gehalte von schwefliger Säure in der Kammersäure 1,05 Grm.

chemische Fabrik in Hautmont (im Nord-Departement von Frank-
ufte im Jahre 1865 einen Platinapparat von 150 Liter Inhalt im
von 28,548 Grm. Im Jahre 1870 wurde der Apparat in Paris
wobei 7891 Grm. Platin verbraucht, über 6275 Grm. altes Platin

---

Jahresbericht 1871 p. 222; 1872 p. 241; 1874 p. 255.
Jahresbericht 1863 p. 207.

in Abzug gebracht wurden, das Gewicht des Apparates also durch Hinzufügung von 1616 Grm. auf 30,146 Grm. gestiegen war. Ende 1878 wog der Apparat 28,452 Grm. Der Consum hat also 1712 Grm. betragen. Während des neun Jahre dauernden Betriebes wurden 6796 Tonnen Schwefelsäure von 1,8 Vol.-Gew. in dem Apparat dargestellt; für die Tonne Schwefelsäure stellte sich also der Platinverlust auf 0,252 Grm. Der Apparat kostete à 1050 Frcs. pro Kilogr. 30,588,40 Frcs. Die Reparatur im Jahre 1870 kostete 3439,95 Frcs., in Summa 34028,35 Frcs. Der gebrauchte Apparat wurde mit 810 Frcs. pro Kilogrm. verkauft = 23,046,12 Frcs. Die Ausgabe betrug also in Summa 34,028,35—23,046,12 Frcs. = 10,982,23 Frcs., oder pro 1000 Kilogrm. Schwefelsäure von 1,8 Vol.-Gew. 1616 Frcs. oder 1,29 Mark. Wollte die chemische Fabrik Rhenania ihre beiden Platinapparate, wovon der eine erst vor einigen Jahren angeschafft wurde, der andere mehrfach reparirt jetzt 21 Jahre im Gebrauch ist, zum Preise von 810 Frcs. pro Kilogrm. verkaufen, so würde sich die Rechnung so stellen, dass für 1000 Kilogrm. Schwefelsäure von 1,8 Vol.-Gew. 0,972 Platin consumirt wurden und die Ausgaben an Platinverschleiss für 1000 Kilogrm. Säure 1,96 Mark betragen. In der Regel war die in Hautmont und Stolberg verwendete Schwefelsäure frei von Stickstoffverbindungen; zeigte sich bei der Prüfung mit Indigo ein Gehalt von nitroser Säure, so wurde nach dem Vorschlag von Pelouze der Säure in den Bleipfannen etwas Ammoniumsulfat zugesetzt.

Die beiden Firmen, welche in Wien Platinkessel ausgestellt hatten, waren Desmoutis, Quenessen u. Co. in Paris und Johnson u. Matthey[1]) in London. Die Apparate unterscheiden sich in einigen Details. Das englische Haus wendet Doppelheber und Kühlschlangen an, während die französische Firma einen einfachen langen Heber anbringt. Der Helm, welcher die schwache Säure abführt, ist bei den englischen Apparaten dem Kessel zugeneigt, während derselbe bei den Pariser Apparaten etwas abwärts gebogen ist. Bei der englischen Einrichtung wird durch das Zurückfliessen weniger schwacher Säure, dagegen eine geringe Menge von stark concentrirter Schwefelsäure im Vergleich mit den Leistungen der französischen Apparate gewonnen werden. Die Urtheile der verschiedenen Fabrikanten über die Apparate beider Firmen lauten im Ganzen gleich günstig. Die englischen Schwefelsäurefabriken beziehen der Bequemlichkeit wegen die Platinkessel meist aus London, während viele Fabrikanten des Continents mit Desmoutis, Quenessen u. Co. in Verbindung bleiben, schon um im Falle von Reparaturen möglichst rasch den Transport der Apparate besorgen zu können. Die beiden Platinkessel, welche in Wien ausgestellt waren, hatten einen Heber neuer Construktion, dessen im Kessel befindlicher Schenkel an einer mit den Feuerzügen in gleicher Höhe liegenden Stelle eine seitliche Oeffnung hat. Mit dieser Vorrichtung kann die Säure im Apparate nicht unter das Niveau herabsinken, welches mit der Oberkante der Feuerzüge in gleicher Höhe liegt. Es bleibt also das Platinblech stets von Flüssigkeit

1) Jahresbericht 1867 p. 152.

während bei der älteren Anordnung dadurch, dass der Arbeiter den
r Säure nicht beobachtet, der Heber den Inhalt des Kessels soweit
konnte, dass die Feuergase das trockne Blech erhitzen und schad-
nen konnten. Die Vorrichtung am Platinapparate von Desmoutis,
ssen u. Co. wurde 1872 von R. Hasenclever angegeben. Um
erung des Apparates unter das gewünschte Niveau zu verhindern,
seitliche Oeffnung im Heber mit einem von oben eintauchenden
hen in Verbindung. Auf die Weise wird bewirkt, dass der Heber
n der tiefsten Stelle des Apparates Schwefelsäure abzieht, während
ache seitliche Oeffnung im Heberrohr ohne aufwärts mündenden
tz während des regelmässigen Betriebes an dieser Stelle ein Ein-
on Schwefelsäure in den Heber zur Folge haben würde. Um wäh-
Kochens im Apparate das Ausspritzen von Schwefelsäure zu ver-
ist oben am Luftrohr ein Trichter (mit Deckel zum Abheben) an-
Will man den Apparat ganz entleeren, so verschliesst man die
im Trichter mit einem Stöpsel, der nicht von dem den Apparat be-
Arbeiter aufbewahrt wird. Bei der zu demselben Zwecke von
n, Matthey u. Co. getroffenen Anordnung ist in dem Luftrohr
Wechselhahn eingeschaltet, um den Apparat leer heben zu können.
hrscheinlich, dass der Arbeiter den Hahn meist schliessen wird (denn
Heber abgelaufen ist, hat er die Mühe, ihn wieder füllen zu müssen,
r zu arbeiten). Er arbeitet alsdann mit einer Vorrichtung, die ge-
functionirt wie im gewöhnlichen Heber, indem die seitliche Oeff-
demselben bei geschlossenem Hahn nicht mit der Atmosphäre com-

de Hemptinne[1]) hat, wie bekannt, einen Apparat construirt, um
rdünnten Raume Schwefelsäure ohne Anwendung von Glas und Platin
Vol.-Gew. einzudampfen. Der Apparat soll bei Brüssel functioniren,
r sonst wenig angewandt. Baist u. Rössler[2]) betrieben ver-
e in der chemischen Fabrik zu Griesheim einen modificirten Platin-
wie er von Johnson, Matthey u. Co. patentirt worden ist. Bei
sposition ist nur der untere Theil des Kessels, welcher die Säure
nd von den Feuerungsgasen umspült ist, von Platin, während der
Blei construirt ist. Dieser Apparat kostet daher nicht halb so viel
ewöhnlicher Platinkessel; er gab indessen im Betrieb zu vielen Re-
Anlass, weil die Bleifläche von unten zu sehr erhitzt und von oben
Kühlflüssigkeit zu stark belastet war.

ure u. Kessler, Schwefelsäurefabrikanten in Clermont-Ferrand
Dome), haben endlich die Construktion der Concentrationsapparate
n und Blei zu verbessern gesucht und ihr Verfahren in einer beson-
oschüre: „*Notice sur les appareils à cuvette pour la concentration à
le l'acide sulfurique*“ (siehe Fr. Bode's Besprechung dieses Appa-
te 251. d. Red.) beschrieben. Ein Apparat von Faure u.

Jahresbericht 1872 p. 243.
Jahresbericht 1865 p. 227.

Kessler zum Preise von 15,000 Frcs. soll circa 2500 Kilogrm. Schwefelsäure von 66° in 24 Stunden liefern. Ein Apparat von derselben Leistungsfähigkeit, ganz aus Platin, kostet bei Desmoutis, Quenessen u. Co. 30,000 Frcs., selbst wenn das Platin mit 1000 Frcs. bezahlt wird und nicht 45,000 Frcs., wie in der genannten Broschüre angegeben ist. Die Anlagekosten für einen Concentrationsapparat für Schwefelsäure von 66° B. lassen sich also um 50 Proc. reduciren, wenn sich das System von Faure u. Kessler in der Praxis bewähren sollte. Versucht wird es in verschiedenen Fabriken und bleiben die Betriebsresultate abzuwarten.

Fr. Bode[1]) (in Harkorten bei Haspe in Westfalen) lieferte Beiträge zur Geschichte der Kiesröstöfen, namentlich über die Frage der Auswahl derselben. Zur Darstellung von Schwefelsäure aus Schwefelkiesen, welche in grösseren Blöcken und Stücken angeliefert werden, wie dies z. B. mit den Kiesen von Meggen oder Altenhundem in Westfalen der Fall ist, werden allgemein „Kilns" angewendet. Man hat jedoch den ursprünglichen Kiln in der Weise abgeändert, dass man ihn an Höhe verkürzte, dagegen in der Grundfläche vergrösserte. Dadurch gewann man mehr Rostfläche, die leichte Sauenbildung war beseitigt, und der Ofen verlor sein schachtofenartiges Aussehen. Während die eigentlichen Kilns, wie man sie in der Hüttentechnik noch vielfach anwendet, mit sehr kleinen Rosten oder gänzlich ohne Rost gebaut werden, erhielt der abgeänderte Kiln einen ziemlich grossen Rost. Man hat deren gegenwärtig bis zu 4 Quadratmeter Rostfläche ohne Absatz.

Die Kilns werden jetzt gewöhnlich mit drehbaren Roststäben versehen. Diese Roststäbe, wohl durchweg von Schmiedeeisen, haben meist quadratischen Querschnitt (bis zu 5 Centim. Seite); angenehmer lässt es sich aber mit solchen von elliptischem Querschnitt (grosse Axe 75, kleine Axe 40 Millim.) hantieren, weil diese bei gleichem Minimalabstande der Stäbe nach dem Drehen einen breiteren Durchlass gewähren, und auch, wenn einzelne Stücke sich einklemmen, leichter zu drehen sind. Man dreht, um den Ofen zu dechargiren, die Roststäbe einen nach dem andern, nicht mehrere gleichzeitig. Die Arbeiter erlangen in der Regel nach kurzer Uebung so viel Geschicklichkeit, dass nach dem succesiven Drehen sämmtlicher Stäbe die im Ofen rückständige Brennschicht ein ziemlich gleichmässiges Niveau behalten hat und vor der nächsten neuen Ladung nur wenig oder gar nicht mit einem Krahl geebnet zu werden braucht.

Man kann die Oefen in verschiedener Weise laden, hat dabei aber immer von dem Bestreben auszugehen, einen möglichst gleichmässigen Strom von Röstgasen für die Bleikammern zu erhalten. Sind letztere klein, mithin weniger Oefen in Anwendung, und die Chargen also gering, so wird man öfter beschicken müssen und die einzelnen Ladungen in einen gewissen regelmässigen Turnus bringen. Sind die Kammern gross, und hat man viele Oefen, so brauchen der Turnus im Ganzen und die Chargen im Einzelnen sich seltener zu wiederholen. Während man darnach in einzelnen

---

1) Fr. Bode, Dingl. Journ. CCXII p. 54; Polyt. Centralbl. 1874 p. 581; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 355.

n jeden Ofen von 3 zu 3 Stunden frisch besetzt, geschieht dies in
Fällen nur von 12 zu 12 Stunden.
Vas die Menge des auf einer Rostfläche von einer gewissen Grösse in
nden zu verbrennenden Schwefelkieses anbetrifft, so kann man für den
on Meggen in Westfalen, welcher in Deutschland am meisten verar-
wird, auf 4 Quadratmeter Rostfläche bis zu 25 Ctr. in 24 Stunden
; ohne Anstände kann man bis auf 20 Ctr. Schwefelkies für die
Rostfläche hinabgehen. Unter diese Menge bei gleichbleibender
che hinabzugehen, ist zwar möglich; doch bedarf es dann gesteigerter
ksamkeit. Die Brennschichten hält man dabei auf 50 und wo mög-
is 60 Centim. Höhe. Der Meggener Kies kommt jetzt durchschnitt-
: 41—42 Proc. Schwefel in den Handel.
orwegische und schwedische Schwefelkiese, welche in Norddeutschland
viel verbrannt werden, mit durchschnittlich 40—41 Proc. Schwefel-
erfordern im Allgemeinen die gleiche Rostfläche, wie die Meggener,
ch die Höhe der Brennschicht kann die gleiche sein. Man kann hier
Quadratmeter bis auf 15 Ctr. Kies und weniger in 24 Stunden hinab-
Oberschlesischer Schwefelkies aus der Gegend von Beuthen mit
c. Schwefelgehalt gestattet auf 4 Quadratmeter Rostfläche einen Ver-
von 20—23 Ctr. in 24 Stunden; die Brennschicht muss man bei 40
er 50 Centim. hoch halten. Schweizer Schwefelkies aus dem Wallis
bei 35 Proc. Schwefelgehalt auf 40 Quadratmeter Rostfläche bis zu
in 24 Stunden gebrannt, wobei die Höhe der Brennschicht auf
tim. und darüber zu halten war.
at man im Gegensatz zu Stückeisen nur über pulverförmige Kiese,
als Schlieche aus manchen Aufbereitungen hervorgehen, zu verfügen,
ler Schüttofen von Gerstenhöfer[1]) am Platze. Die Korn-
des darin zu röstenden Materiales darf nicht wohl über ein Millimeter
, wenn man nicht empfindliche Verluste an rückständigem Schwefel in
bränden erleiden will.
der Fabrik von Kunheim u. Co. in Berlin werden aber feine
elkiese aus der Grube von Schwelm seit mehreren Jahren auch in Oefen
nt, welche sich als Plattenöfen bezeichnen lassen. Man denke sich
Ofen verschiedene Sohlen aus sehr flachen Gewölben gebildet. Der
Kies wird auf die oberste Sohle gebracht und auf derselben aus-
et, nach einiger Zeit auf die nächste Sohle herabgekrückt, daselbst
ausgebreitet u. s. f. Die Communication zwischen den verschiedenen
findet abwechselnd auf den zwei Seiten des Ofens statt, und der Ofen
Ganzen sechs bis sieben Sohlen besitzen. Die Abröstung in diesem
welcher selbstredend ohne Beihülfe von Kohlen arbeitet, wird ge-
es scheint aber bei demselben ziemlich viel Arbeitskraft nöthig zu
Diese Ofen existiren auch vielfach in Frankreich, taugen aber nur für
hwefelreiche Kiese und erfordern unausgesetzte Arbeit. Auch soll

---

Vergl. Jahresbericht 1864 p. 155; 1866 p. 108; 1868 p. 114, 117, 169;
143; 1871 p. 211, 217; 1874 p. 224, 229, 246.

man in diesen Oefen die Gase nur mit 5—6 Volumproc. schwefliger Säure erzielen können.

Wenn man neben Stückkiesen auch Feinkiese, neben Feinkiesen auch Graupen zu verarbeiten hat, so ist die Entscheidung darüber, welchen Ofen man zur Verbrennung des Schwefelkieses anwenden soll, nicht so einfach, als wenn man es ausschliesslich mit Stückkiesen oder ausschliesslich mit Schliechen bis zu 1 Millim. Korngrösse zu thun hat. Der Verf. erwähnt hier einige solche, öfter vorkommende Fälle.

a) Den Stückkiesen ist gewöhnlich etwas Gries oder Kläre beigemengt, und ausserdem entsteht bei der in der Regel nöthigen Zerkleinerung derselben neuer Gries. Diese aus Graupen und Schliech bestehenden Abfälle wurden und werden noch in manchen Fällen mit Lehm oder Thon angebunden und zu Batzen (Stöckel) geformt, welche man in denselben Oefen mit verbrennt, in denen die Stücke verbrannt werden. Es ist indessen dieses Verfahren wenig zu empfehlen, und man hat Oefen construirt, in denen man diese Kiesabfälle direct verbrennen kann. Hierher gehören der Ofen von Perret und der Ofen von Helbig-Hasenclever. Beiden Oefen ist gemeinsam, dass die Verbrennung der Abfälle mit Hülfe der von Stückkies bereits gelieferten Wärme erfolgt. Sie unterscheiden sich aber darin, dass der Perret'sche Ofen über jedem Rost für Stückkies mit horizontal angeordneten Platten aus feuerfestem Material für die Abfälle versehen ist, während Helbig und Hasenclever ihren Ofen, in welchem die Platten geneigt angeordnet sind, mehr als einen von den Stückkiesöfen getrennten Apparat behandeln und an das Ende derselben stellen, so dass die Gase aus den Stückkiesöfen den Aufbau mit den geneigten Platten noch durchziehen.

b) Manche Schwefelkiesgruben, z. B. die von Meggen und Chessy, erhalten bei der Gewinnung, beim Transport etc. des Schwefelkieses Abfälle von fast der nämlichen Beschaffenheit, wie diejenigen, welche der Schwefelsäurefabrikant beim Zerklopfen oder Brechen des Kieses erhält. Zur Verarbeitung dieser Abfälle allein genügen die beiden so eben erwähnten Oefen deshalb nicht, weil sie nur auf gleichzeitigen Betrieb mit Stuffwerk basirt sind. Bisher blieb daher nichts anderes übrig, als diese Abfälle, welche ein ziemlich ungleiches Korn haben, noch zu stampfen oder zu mahlen, um sie in Schüttöfen zu verbrennen. Diese kostspielige und wegen des lästigen Staubes unangenehme Arbeit kann man nun unterlassen, wenn man den im Folgenden beschriebenen Röstofen von Walter in Ruysbroeck-les-Bruxelles, welchen der Verf. auf einer Reise in Belgien kennen lernte, anwendet. Dieser Ofen gestattet eine selbständige Verbrennung von Graupen, denen auch ein ansehnliches Quantum Staub beigemischt sein kann.

c) Es giebt Erz-Aufbereitungsanstalten, welche aus Schwefelkies, oft mit einer gewissen Menge Zinkblende, bestehende Graupen als Nebenprodukt erzielen. Für die Verarbeitung solcher Graupen, die man oft wohlfeil beziehen kann, eignet sich von den bisherigen Oefen nur der Kunheim'sche, welcher aber viel Arbeit erfordern dürfte, für den Gerstenhöfer'schen Schüttofen würde das Pulvern der Graupen, und Anwendung der Oefen von

Hasenclever-Helbig[1]) oder von Perret würde die Anschaffung von Stückkies erforderlich sein, welcher aber in der Regel höher im Preise ist, als solche Graupen.

d) Es giebt Schwefelkies-Vorkommen, welche, wie das an den rothen Bergen bei Schwelm in Westfalen, fast gar keine Stücke, sondern fast ausschliesslich Schlieche und Graupen liefern. Es kommt auch vor, dass man alte Halden auf Schwefelkies umwendet und auswäscht, ohne dass eine andere Zerkleinerung dabei stattfindet, als diejenige, welche das Wasser an dem Haldenmaterial bewirkte. Auch hier gewinnt man in der Regel Graupen.

Diese Fälle beweisen, dass in der Reihe der zur Verbrennung von Schwefelkies bisher angewendeten Apparate noch einer fehlte, in welchem man selbständig Abfälle und Graupen nebst einem gewissen Quantum Pulver, welches sich in der Regel dabei befindet, verrösten kann. Der schon erwähnte Walter'sche Ofen dürfte nun diese Lücke ausfüllen. Der Verf. giebt hier eine Beschreibung desselben.

Der Walter'sche Ofen ist mit drehbaren Roststäben versehen und schliesst sich in seinem Aeussern den Oefen zur Verbrennung von Stückkiesen an. Aber das Material, welches er verarbeitet, sind Graupen, deren Korngrösse von $1^1/_2$—12 Millim. wechseln kann. Die Grenzen, welche das Gebiet dieses Ofens einschliessen, liegen also einerseits hart an den Grenzen der gewöhnlichen Stuffkiesöfen und andererseits hart an denen der Gerstenhöfer'schen Schüttöfen. Die Oefen, welche der Verf. in Ruysbroeck sah, und von welchen neun Stück ganz selbständig auf ein Kammersystem arbeiteten, hatten 3 Quadratmeter Rostfläche. Sie liegen sämmtlich direct an einander, so dass die Gase des letzten, nämlich des neunten Ofens über die Roste aller acht vorhergehenden Oefen streichen mussten. Dieser Ofen brannte eben so schön und gleichmässig, als die übrigen, woraus hervorgeht, dass diese Anordnung nicht etwa nöthig ist, um das feine Material mit Hülfe bereits brennender Oefen wieder zu entzünden. Die Roststäbe schienen von quadratischem Querschnitt zu sein, welcher sich in diesem Falle auch entschieden besser eignet, als der elliptische. Die Brennschicht schien etwa 15 Centim. hoch zu sein. Man wird aber offenbar je nach der Korngrösse des Materials mit der Höhe der Brennschicht variiren, und es scheint, dass man damit bis auf 12 Centim. hinabgeht. Man verbrennt auf die 3 Quadratmeter jeder Rostfläche 7000—10000 Kubikm. Schwefelkies (von 42 Proc. Schwefel) in 24 Stunden. Bei gröberem Material kann man mehr durchsetzen, als bei feinerem. Der Ofen wird von oben durch die Decke chargirt; man kann das Laden aber auch eben so gut von der Seite einrichten. Thut man dies, so kann man den Ofen mit Abdampfpfannen versehen. In Ruysbroeck war dies nicht der Fall; dagegen waren alle neun Oefen mit einer gemeinschaftlichen, verhältnissmässig sehr kleinen Flugstaubkammer versehen, aus welcher die Gase in einen Glover-Thurm gelangen, welcher auf diese Weise schon über Jahresfrist ohne Anstände befriedigend functionirt.

Abgesehen von der niedrigen Brennschicht, zeigt der Ofen nach dem

1) Vergl. Jahresbericht 1871 p. 208; 1873 p. 229; 1874 p. 224, 229.

Bisherigen noch keine besondere Eigenthümlichkeit. Das Neue und Eigenthümliche desselben besteht nun aber darin, dass beim Dechargiren alle Roststäbe auf einmal gedreht werden, und diesem Verfahren liegt offenbar ein glücklicher Gedanke zu Grunde. Wollte man bei einem Graupenofen, dessen Brennschicht nur 15 Centim. hoch ist, einen Stab nach dem anderen drehen, so würde dabei eine Menge Luft durch die theils in der Höhe sehr reducirte, theils auch an einzelnen Punkten wohl gar nicht mehr vorhandene Brennschicht in den Ofen ziehen, und diese Luft würde die Röstgase in Bezug auf ihren Gehalt an schwefliger Säure ungebührlich verdünnen. Der Verf. sah, wie der Ofen in einer Minute vollständig dechargirt war, und fast eben so schnell wurde die durch die Decke in den Ofen gefallene Charge wieder ausgebreitet, wobei ein Heraustreten von Dämpfen nicht stattfand, was man übrigens auch bei anderen Oefen ganz bequem durch einen kleinen Kunstgriff erreichen kann.

Das gleichzeitige Drehen der Roststäbe konnte in zweierlei Weise bewirkt werden, nämlich ein Mal durch Drehung sämmtlicher Stäbe, das andere Mal durch Drehung eines Stabes um den anderen, also jedes Mal mit Ueberspringung eines Stabes. Das folgende Schema mag in dieser Beziehung zur Veranschaulichung dienen.

I □□□□□□□□□□ Alle Stäbe gedreht.
◇◇◇◇◇◇◇◇◇◇ Ruhelage.
II ◇□◇□◇□◇□◇□ Die halbe Anzahl der Stäbe gedreht.

Man erkennt sofort, dass bei der Stellung I die Summe der Rostspalten fast doppelt so gross wird, als sie durch die Drehung der Roststäbe in die Lage II werden kann. Und in der That bringt man den Rost in die Stellung II nur dann, wenn man es mit feinerem Material zu thun hat, während man bei gröberem Material alle Stäbe des Rostes, also wie bei I, in Bewegung setzt.

Die Drehungen werden mittelst zweier Stangen erzielt, die aus der eisernen Platte, mit welcher die ganze Vorderwand des Ofens armirt ist, heraus ragen. In dieser Platte befindet sich unten die Oeffnung für den Aschenfall und etwas über dem Niveau der Roststäbe die Oeffnung, durch welche man die von oben her in den Ofen gefallene Kiescharge mit einem Krahl über den Rost ausbreitet. Die erwähnten beiden Stangen werden — selbstverständlich jede für sich — mit einem Hebel in der Längenrichtung der Roststäbe 8—9 Centim. vorwärts und rückwärts gezogen, in den Ofen hineingestossen und herausgezogen, und es wird hierdurch ein Mal die Stellung I, das andere Mal die Stellung II des Rostes hervorgerufen. Die Umsetzung des Stangenschubes in die drehende Bewegung der Roststäbe kann der Verf. nicht angeben, da der Mechanismus durch die eiserne Stirnplatte des Ofens verdeckt war. Neben dem 24stündigen Durchsetzquantum von 14—20 Ctr. Graupen lassen sich in dem Walter-Ofen auf eingelegten Platten noch 4—5 Zoll feiner Kiesstaub abrösten. Die Entschwefelung der

Graupen und des Staubes geht nach Walter's Versicherung bis auf $3^1/_2$ Proc. Schwefel in den Rückständen, wobei bemerkt zu werden verdient, dass das in Ruysbroeck verarbeitete Material 15 Proc. Zinkblende enthält, von welcher man anzunehmen pflegt, dass ihre Gegenwart im Schwefelkies die Abröstung desselben erschwert.

Eine Bildung von Klumpen (Sauen) kommt zwar, wie man dem Verf. auf eine desfallsige Anfrage zugestand, unter den nämlichen Erscheinungen vor, wie bei gewöhnlichen Stuffkiesen (wenn es denselben an Luft fehlt); die Klumpen sollen sich jedoch mehr schalenartig bilden (was bei den gegeringen Höhen der Brennschicht auch ganz wahrscheinlich ist) und mit leichter Mühe und schnell in der Art zerschlagen lassen, dass rückständige Anhäufungen auf dem Roste nach dem Dechargiren nicht vorkommen.

Wenn schon bei gewöhnlichen Stückkiesöfen bisweilen die alte Ladung gänzlich aus dem Ofen genommen wird, bevor man die neue, frische Ladung einsetzt, und wenn diese Ladung dennoch durchaus regelmässig sich entzündet und durchbrennt, so ist bei dem Walter'schen Ofen ein etwaiges Versehen — welches darin besteht, dass der Arbeiter zu lange dechargirt und den ganzen Rost über über und frei legt — insofern von gar keiner Bedeutung, als die im Mauerwerk rückständige Wärme die Graupen sehr leicht wieder gleichmässig im ganzen Ofen entzündet. Die Kosten eines Walter'schen Ofens belaufen sich etwa 15—20 Proc. höher, als die eines gewöhnlichen Stückofens von derselben Rostfläche.

Man kann den Walter'schen Graupenofen auch mit gewöhnlichen Stückkiesöfen combinirt in einem und demselben Systeme arbeiten lassen. Da aber in diesem Falle die Brennschichten der Stückkiesöfen für die Luft viel durchlässiger sind, als das feinere, dichter zusammen liegende Material der Graupenöfen, und erstere letzteren so zu sagen den Zug wegnehmen, so muss man den Graupenöfen durch Einblasen von Luft mittelst eines kleinen Ventilators besonderen Zug geben. Durch Anwendung verschiedener Riemenscheiben zur Bewegung des Ventilators oder durch Einschaltung einer Klappe in die Leitung für je einen Ofen wird man leicht durch Ausprobiren dahin gelangen, dass die gewünschte Luftmenge von der erforderlichen Spannung erhalten wird. Die Luft wird durch gewöhnliche Ofenrohre in den Aschenfall geleitet, während dessen Thür geschlossen ist. Dass man durch zu starkes Blasen mit dem Ventilator andererseits den Stückkiesöfen den Zug wegnehmen kann, ist eine Möglichkeit, welche zwar nicht ausgeschlossen ist, aber doch nicht so leicht eintreten kann, wenn man einmal eine Riemenscheibe von passendem Durchmesser für den Ventilator durch Versuche ermittelt hat.

Nachstehend die Vortheile, welche der Walter'sche Ofen in verschiedenen Fällen gewährt.

a) Wenn man den Gerstenhöfer'schen Schüttofen trotz der Kosten und Unannehmlichkeiten des Mahlens von Kiesabfällen und Kiesgraupen dennoch anzuwenden geneigt wäre, aber nicht eine hinreichende Menge solcher Abfälle und Graupen zur Verfügung hätte, um diesen Ofen constant arbeiten zu lassen, so kann man mit dem Walter'schen Ofen nicht allein die Mahl-

kosten umgehen, sondern man kann dessen Rostfläche auch von einer solchen Grösse wählen, wie sie für die Aufarbeitung der täglich verfügbaren Menge von Abfällen oder Graupen nöthig ist.

β) Der Walter'sche Ofen arbeitet nicht allein selbständig die Abfälle und Graupen auf, sondern kann auch mit Stückkiesöfen combinirt angewendet werden. Bei dieser Combination erzielt man folgende Vortheile, resp. Nachtheile gegen die Oefen von Helbig-Hasenclever und Perret.

a) Der Walter'sche Ofen bleibt auch in der Combination ein ganz getrennter, selbständiger Apparat, welcher bei Anständen und Reparaturen für sich ausgeschaltet werden kann, ohne dass dadurch der Betrieb der übrigen Oefen gehemmt wird. Ebenso können umgekehrt die übrigen Oefen ausgeschaltet werden, ohne dass gleichzeitig auch die damit combinirten Walter'schen Oefen in ihrem Gange unterbrochen werden müssten. Im Vergleich hiermit ist der Ofen von Perret insofern im Nachtheil, als der Apparat zum Verbrennen der Abfälle, wenn er kalt gelegt werden muss, zugleich auch die Kaltlegung des Stückkiesrostes nöthig macht, und umgekehrt kann selbstredend der Plattenofen auch nicht arbeiten, wenn der Stückkiesofen nicht im Betriebe ist. Das Gleiche gilt wohl auch von dem Ofen von Helbig und Hasenclever. Man kann aber diesen Ofen auch so stellen, dass seine Absperrung von den ihn treibenden Stückkiesöfen möglich würde, was freilich etwas umständlicher, als bei den combinirten Walter'schen und Stückkiesöfen, zu erreichen wäre [1]).

b) Wendet man den Walter'schen Ofen in Combination an, so ist demselben gegenüber dem Perret'schen Ofen der Vorwurf zu machen, dass er einer Betriebskraft — wenn auch einer noch so geringen — bedarf, welche zum Einblasen der Luft nöthig ist. Eine solche Betriebskraft fällt beim Perret'schen Ofen durchaus weg; dagegen dürfte sich dieselbe reichlich ausgleichen mit dem vermehrten Arbeitslohn, welchen die Bearbeitung der Masse auf den Platten des Perret'schen Ofens erheischt. Der Ofen von Hasenclever-Helbig dürfte in dieser Beziehung mit dem Walter'schen Ofen die Waage halten, da dieser einerseits zum Dechargiren auf eine mechanische Vorrichtung angewiesen ist, andererseits aber wegen seiner Höhe etwas vermehrter Kraft bedarf, um die Röstposten an die Gicht zu schaffen.

Nach Allem unterliegt es keinem Zweifel, dass sich in die Lücke, welche bisher zwischen Stückkiesöfen und wirklichen Feinkiesöfen bestand, der Walter'sche Ofen mit selbständigen Ansprüchen eingeschoben hat und sich innerhalb dieser Grenzen seinen Platz erobern wird. In Deutschland, Frankreich und England sind einige dieser Oefen bereits im Betriebe und

1) Der Verf. fügt hier noch eine schon früher, durch Erwähnung des Kunheim'schen Ofens, angeregte Bemerkung bei, ob man nämlich den Hasenclever'schen Ofen nicht als durchaus selbstthätigen Röstofen — bisher ist er doch nur ein Röstofen-Appendix — behandeln und betreiben kann? Ist dies bei horizontal gelegten Platten möglich, so scheint der Betrieb mit geneigten Platten schon mehr Vortheil zu bieten.

mehrere im Bau begriffen. Ueber die Resultate wird der Verf. gelegentlich berichten.

J. Stingl[1]) giebt in seinem Ausstellungsberichte über die Apparate der chem. Grossindustrie eine eingehende Schilderung der Röstöfen und der Concentrationsapparate der Schwefelsäurefabrikation.

Fr. Bode[2]) bespricht die Concentration der Schwefelsäure nach Faure und Kessler (in Clermont-Ferrand in Frankreich)[3]). In den letzten Jahren sind mehrfach neue Vorschläge und Versuche zur Concentration der Schwefelsäure gemacht worden. Handelte es sich dabei nur um die Erzeugung von 60grädiger Schwefelsäure, so war das Bestreben massgebend, die hohe Temperatur zu vermeiden, welcher man nach dem bisherigen Verfahren der Verdampfung bei Ober- oder Unterfeuer die Bleipfannen aussetzen muss. So erwärmt man nach einem Verfahren von Stoddart[4]) die Säure nur mässig, treibt aber alsdann, um eine genügende Verdunstung des Wassers zu bewirken, warme Luft hindurch. Auf diese Weise soll man in Bleigefässen sogar 66grädige Schwefelsäure erzielen. Vielleicht ist aus demselben Streben, das Blei nicht zu hohen Temperaturen auszusetzen, auch das schon länger bekannte Verfahren von Curtius in Duisburg hervorgegangen, welches sich in der Praxis schon lange bewährt hat und immer mehr einbürgert, und nach welchem man gespannte Wasserdämpfe, die in Bleischlangen circuliren, zur Concentration auf 60° B. anwendet. Wurde dagegen die Darstellung von 66grädiger Schwefelsäure beabsichtigt, so trat bei den neuen Vorschlägen das Bestreben hervor, in erster Linie die theuren Platinapparate zu vermeiden, sodann aber auch, diejenigen Materialien, welche an Stelle des Platins vorgeschlagen wurden, einer niedrigeren Temperatur auszusetzen, als derjenigen, welcher man die Platinkessel aussetzt. Hierher gehört das Verfahren von de Hemptinne[5]). Ob und in wie weit diese Verfahrungsarten eine allgemeinere Anwendung in der Praxis gefunden haben ist dem Verf. nicht bekannt.

Neuerdings ist nun dem Verf. eine Broschüre in die Hände gekommen, welche den Titel führt: *Notice sur les appareils à cuvette pour la concentration à 66° de l'acide sulfurique.* Par M. M. Faure et Kessler, *fabricants d'acide sulfurique à Clermont-Ferrand* (Puy-de-Dôme) *chez les auteurs.* In dieser Schrift, welche, wie man aus dem Schlusse derselben ersieht, vom Januar 1873 herrührt, ist wieder eine neue Methode der Concentration der Schwefelsäure auf 66° B. beschrieben, nach welcher Faure und Kessler

1) J. Stingl, Officieller Ausstellungsbericht: Apparate der chem. Grossindustrie. Wien 1874 p. 2 u. 13.

2) Fr. Bode, Dingl. Journ. CCXI p. 26; Polyt. Centralbl. 1874 p. 237; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 303.

3) Vergl. auch Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1873 p. 1316; 1874 p. 194; Polyt. Centralbl. 1874 p. 392.

4) Jahresbericht 1871 p. 226 (vergl. auch den Apparat von Cotelle, Jahresbericht 1871 p. 226).

5) Jahresbericht 1872 p. 243.

bereits arbeiten. Von allen den Vorschlägen, welche in letzter Zeit in Bezug auf vereinfachte und billigere Herstellung der 66grädigen Schwefelsäure gemacht worden sind, scheint dem Verf. derjenige von Faure u. Kessler weitaus der beste zu sein, weshalb er das Verfahren und den Apparat Derselben hier im Anschlusse an die erwähnte Broschüre beschreibt.

Der Zweck dieses Schriftchens ist, das zu beschreibende Verfahren bekannt zu machen, und Faure und Kessler erklären sich darin zur Lieferung der neuen Apparate bereit. Aus der Einleitung desselben erfährt man ferner, dass Kessler bereits im Jahre 1860 ein Patent auf ein Verfahren zur Darstellung der 66grädigen Schwefelsäure erhalten hat, nach welchem die Concentration in Bleigefässen mit Hülfe eines luftleeren oder luftverdünnten Raumes erfolgen sollte. Die Hauptursachen, aus welchen dieses Verfahren verworfen werden musste, bestanden einerseits in der Uebersättigung der concentrirten Schwefelsäure mit Bleisulfat bei 150—200° C., welches bei der Abkühlung der Säure ausfiel und besondere Operationen für die Reinigung derselben nöthig machte, andererseits in der zu hohen Ausgabe für Brennstoff, insofern man nämlich genöthigt war, das Bleigefäss, in welchem die Luftleere erzeugt wurde, durch ein umgebendes Gefäss von Gusseisen hindurch zu erwärmen.

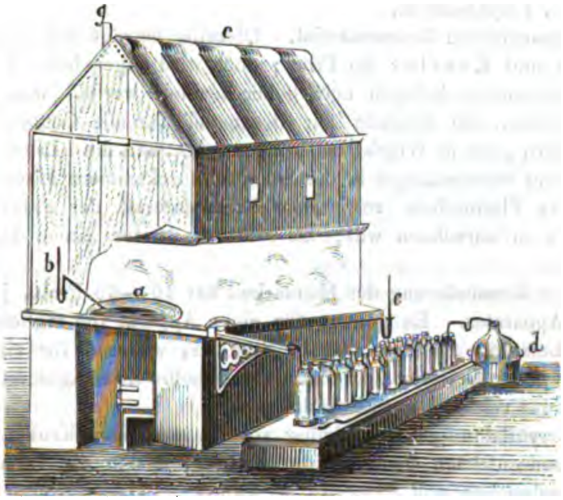
Bei dem neuen Apparate wird die Schwefelsäure in mehr oder weniger flachen offenen Schalen (*cuvettes*) eingedampft. Wer die höhere Ausgabe für Platin scheut, kann Porzellanschalen anwenden, mit welchen Faure und Kessler ebenfalls gearbeitet haben. Man muss aber dann mehrere Porcellanschalen nehmen, welche terrassenartig gestellt werden, und die Feuerung so einrichten, dass nur die vom Roste entfernten Schalen direct von den Feuergasen berührt werden. Es ist nicht angegeben, in welcher Weise man in diesem Falle die ersten Schalen vor zu starker Wirkung des Feuers schützt; wahrscheinlich geschieht dies durch ein Sand- oder Luftbad. Bei Anwendung von Platin genügt eine einzige Schale.

Der Betrieb kann continuirlich oder intermittirend, wie bei den Platinkesseln, gehandhabt werden. Die aus den Schalen entweichenden Dämpfe — Wasserdampf und Schwefelsäure — werden in einer Art Kühlkammer, die verschieden eingerichtet sein kann und mit Wasser gekühlt wird, aufgefangen und — soweit es Säuredämpfe sind — niedergeschlagen. Auch kann man die Dämpfe, etwas abgekühlt, direct in eine Schwefelsäurekammer leiten, wo sie einen Theil des nöthigen Wasserdampfes ersetzen werden. Säure- und Wasserdampf, in der Kühlkammer niedergeschlagen, werden abgeführt und erscheinen am Apparat von Faure und Kessler als schwache Destillatsäure von 26° B.

Nach diesen Andeutungen wird man die Abbildung (Fig. 30) leicht verstehen. *a* ist die direct vom Feuer berührte Platinschale, so dass, im Vergleich mit einem Platinkessel, eigentlich nur der Kesselboden vorhanden ist, während der Kesselbauch, der Hals, der Helm und der Arm durch die Kühlkammer ersetzt sind. Das Dach derselben ist oberhalb mit der Bleirinne *g* versehen und wird mit Wasser aus dem Hahn c gekühlt. Es bezeichnet ferner *b* ein Luftthermometer, welches in den Inhalt der Schale taucht und

ter über die Regulirung des Säurezuflusses und der Feuerung unter-
Zur Controle des Luftthermometers dient ein gewöhnliches Aräo-
welches continuirlich Tropfen aus der Kammer fallen. Der Aus-
estillatsäure findet bei *e* statt, und es werden die Grade derselben

Fig. 30.



lurch ein Aräometer angezeigt. Der Einlauf der zu verstärkenden
58° B.) findet durch ein Bleirohr von der Concentration aus statt.
f der starken Säure erfolgt durch ein Platinrohr (richtiger wohl
en Platinheber), welches mit Wasserkühlung versehen ist. Die
kühlung erfolgt in einer Anzahl von Krügen, und die Säure kann
direct in die Ballons bei *d* abgezogen werden.

Vortheile dieses Apparates, wenn er sich bewährt liegen auf der
bestehen in Folgendem:

as gesammte Platingewicht ist so bedeutend vermindert, dass
nd Kessler einen Apparat zu einer täglichen Leistung von
grädiger Schwefelsäure einschliesslich einer Honorarforderung für
rcs. zu liefern versprechen, während ein Platinkessel von dieser
gegen 45,000 Frcs. kosten würde. Dies wäre somit eine Erspar-
lagecapital von 200 Proc. Dieselbe wird begreiflich sowohl durch
ende Verkleinerung der Oberfläche des Platins, als auch dadurch,
äureschicht niemals hoch anwachsen, die Verdampfung somit stets
ich lebhafte sein kann, ohne dass man ein Ueberkochen der Säure
ten hat. Ferner bedarf die Schale auch wegen Verminderung des
chtes und der Belastung keiner Unterstützung, sondern hängt total

2) Ausserdem erfolgt wegen der geringen Höhe der Säureschicht die Verdampfung vollkommen ruhig und ohne Stösse, selbst wenn man über 66° B. hinaus verstärken sollte. Es hält sich somit die Schale wahrscheinlich im Ganzen besser und länger, als ein Kessel.

3) Da die Schale einen viel geringeren Werth hat, als ein Kessel, so kann man auch durch Beschädigung der ersteren nicht so viel Nachtheil haben, wie durch Beschädigung des letzteren. Faure und Kessler geben hier 90 Proc. Ersparniss an.

4) Ersparniss an Brennmaterial. Dieselbe beträgt bei dem Apparate von Faure und Kessler 30 Proc.; doch wird angegeben, dass sie sich bei besser disponirten Anlagen noch höher beziffern werde. Ja, es wird in Aussicht gestellt, die Ausgabe für Brennstoff für die Concentration auf 66° B. insofern ganz in Wegfall zu bringen, als man die hierbei resultirenden Säure- und Wasserdämpfe in die Schwefelsäurekammern leiten und somit das unter der Platinschale verwendete Brennmaterial der Fabrikation der Kammersäure so anrechnen will, als wäre es unter einem Dampfkessel verbrannt.

5) Eine Verminderung der Handarbeit um 30—60 Proc., je nach der Grösse des Apparates. Es genügt für einen Apparat von täglich 4000 bis 5000 Kilo Leistung ein Mann für 12 Stunden, während für einen Platinkessel von gleicher Leistung drei Mann für dieselbe Zeit angesetzt sind, was allerdings etwas reichlich gerechnet ist.

6) Die vollständige Beseitigung von Krügen oder Kruken zum Umfüllen der concentrirten Säure in die Ballons, mithin die Unmöglichkeit, Krüge zu zerbrechen und Säure zu verschütten. Hierzu ist zu bemerken, dass man auch bei Platinkesseln sich so einrichten kann, dass die gekühlte Säure sofort in die Ballons fliesst. Nimmt man einen gewöhnlichen gegabelten Heber, wie sie in der Regel zu Platinkesseln geliefert werden, so gelingt allerdings nach den Erfahrungen des Verf.'s die Kühlung der heissen Säure bis zu dem Grade, dass sie sofort in Glasballons abgezogen werden kann, nur bei Anwendung von sehr viel Kühlwasser. Wenn man aber die unvollständig gekühlte Säure noch einige Thongefässe passiren lässt, so erfolgt die Kühlung vollkommen. Dasselbe ist der Fall bei den sogenannten Schlangenhebern, welche Johnson, Matthey u. Comp. in London unter dem Namen *coil syphon* von Platin anfertigen.

7) Beseitigung jeder Gefahr, welche durch Zerbrechen eines gefüllten Kruges in den Händen des Arbeiters entstehen kann. — Diese Beseitigung kann bei den alten Apparaten ebenfalls erfolgen, wie die eben gemachten Bemerkungen zeigen.

8) Grössere Regelmässigkeit der Arbeit und der Produkte, da keine erhebliche physische Anstrengung den Arbeiter von der Ueberwachung des Apparates abhält. — Dies ist indessen bei den Platinkesseln auch nicht der Fall.

9) Geringere Abnutzung des Platinmetalles, da die Berührungsfläche zwischen Platin und Säure eine geringere ist. Faure u. Kessler schätzen die Abnutzung auf $^1/_{20}$ von derjenigen bei Platinkesseln.

10) Endlich leichte Ausführbarkeit von Reparaturen.

Eine vergleichende Zusammenstellung der Herstellungskosten von monatlich 75,000 Kilo 66grädiger Schwefelsäure, in einem Platinkessel (I.) und in einer Schale nach Faure u. Kessler (II.) concentrirt, zeigt Folgendes:

	I.	II.
Anlagecapital	45000 Frcs.	15000 Frcs.
1. Brennstoff. 20, resp. 12 Proc. Steinkohlen à 20 Frcs. für 1000 Kilo	300 "	180 "
2. Handarbeit. *ad. I.* 2 Heizer à 3 Frcs., 2 Gehilfen à 2,50 Frcs., also 11 Frcs. täglich. *ad. II.* 2 Heizer à 3 Frcs. Mithin monatliche Lohnausgabe	330 "	180 "
3. Zinsen, 6 Proc. pro Jahr	225 "	75 "
4. Abnutzung. *ad. I.* 2 Frcs. für 1000 Kilo 66grädiger Säure. *ad. II.* 80 Frcs. jährlich	150 "	67 "
in Summa	1005 Frcs.	502 Frcs.
d. i. per 100 Kilo concentrirter Säure	1,34 "	0,67 "

Zu bemerken wäre hierzu noch, dass nach 15 Jahren der abgenutzte Platinkessel noch einen Werth von 18,000 Frcs., die Schale dagegen nur einen solchen von 3000 Frcs. repräsentiren würde.

Wenn der Verf. auch nicht glaubt, dass sich alle die Hoffnungen, welche Faure und Kessler an ihren neuen Apparat knüpfen, realisiren lassen werden, so dürften gleichwohl noch so gewichtige Vortheile übrig bleiben, dass man diesen Schalenapparaten zur Concentration der Schwefelsäure auf 66° B. nur die beste Aufnahme wünschen kann. In einem späteren Aufsatze giebt Fr. Bode[1]) weitere Notizen über das neue Concentrationsverfahren, auf die wir einfach verweisen.

Fr. Vorster[2]) hat eine werthvolle Abhandlung publicirt über den Gloverthurm. Wir behalten uns vor, auf diese sehr bemerkenswerthe Arbeit im nächsten Jahresberichte nochmals zurückzukommen und geben vorläufig nur die Resultate derselben. Der Denitrir- und Concentrationsthurm Glover's ist zwischen Brenner und Kammern eingeschaltet. Es wird

1) die Concentration der Kammersäure durch die Hitze der aus den Kies- oder Schwefelbrennern abziehenden schwefligsauren Gase bewirkt;

2) die aus dem Gay-Lussac'schen Absorptionsthurme ausfliessende nitrose Schwefelsäure denitrirt.

Bei einem Gloverthurme, dessen Seitenwände ca. 9—10 Fuss im Quadrat breit und tief sind und dessen innere Höhe ca. 30 Fuss beträgt, fand Vorster:

1) die Verdampfung von Wasser beträgt 1400 Kilo per 24 Stunden;

2) die Bildung von Schwefelsäure beträgt 550—600 Kilo H_2SO_4 in 24 Stunden;

3) die Menge der verdampften Schwefelsäure kann auf 3,5—4 Proc. der durch den Thurm herabfliessenden Schwefelsäure veranschlagt werden;

---

1) Dingl. Journ. CCXIII p. 204.

2) Fr. Vorster, Dingl. Journ. CCXIII p. 411, CCXIV p. 728.

4) es wird zwar eine befriedigende Denitrirung der nitrosen Schwefelsäure erreicht durch die heisse SO_2, jedoch wird

5) eine beträchtliche Menge Stickstoffverbindungen zu Stickstoff reducirt. Die Grösse dieser Reduktion (zwischen 40—70 Proc. ausmachend), nimmt zu mit der zunehmenden Temperatur der nitrosen Schwefelsäure und der schwefligen Säure.

Der Gloverthurm ist demnach nur zur Concentration der Kammersäure zu empfehlen, nicht aber zur Denitrirung. Der von den deutschen Fabrikanten befolgte Weg, die directe Einführung der nitrosen Säure in die Kammer nach vorheriger Mischung mit Wasser, ist der richtigere.

W. Hasenbach[1]) (in Heufeld) bespricht die Verluste an Salpetersäure bei der Fabrikation englischer Schwefelsäure. Die vom Verf. zu dem Ende unternommene Untersuchung, ursprünglich zur eigenen Information unternommen, hatte zum Zweck, die Quellen der Salpetersäureverluste bei der Fabrikation der englischen Schwefelsäure zu studiren; es wurden im Verlauf derselben Resultate gefunden, die vielleicht ein allgemeines Interesse beanspruchen, weshalb Verf. sie veröffentlicht.

Die Verlustquellen der Salpetersäure beim Kammerprocess sind wahrscheinlich dreierlei Art, nämlich

α) Ein Theil derselben wird von der Kammersäure zurückgehalten.

β) Ein Theil geht in Folge mangelhafter Absorption im Gay-Lussac-Thurm, oder fehlerhafter Leitung des Processes in die Luft.

γ) Ein Theil wird möglicherweise (und sogar wahrscheinlich) zu Stickoxydul oder Stickstoff reducirt[2]).

Verf. hat sich vorläufig nur mit dem in der Kammersäure absorbirten Theil beschäftigt.

Es handelte sich hierbei darum, eine genaue und nicht zu complicirte Methode der Salpetersäurebestimmung in der Kammersäure zu finden. Mit Vortheil glaubte er zu diesem Zweck die Einwirkung von schwefelsaurem Ammon auf nitrose Schwefelsäure verwenden zu können, wenn es gelang, die Natur dieser Verbindung festzustellen.

Hierzu hat Verf. folgenden Weg eingeschlagen: Eine Nitrose (Thurmsäure), die nach Gerstenhöfer's Methode untersucht, einen Salpetersäuregehalt, entsprechend 4,8 Proc. Natronsalpeter haben sollte, wurde mittelst einer Pipette unter eine Kalilauge von ca. 1,17 spec. Gewicht derart geschichtet, dass die 1,7 schwere Säure sich auf dem Boden des Kolbens ansammelte. Lässt man die Nitrose sehr langsam und vorsichtig ausfliessen, so entwickelt sich bei der Reaktion keine Spur von Stickoxyd. In der erhaltenen Lösung sind die Salpetersäureverbindungen der Nitrose jedenfalls als salpetrigsaures Kali enthalten, und es lässt sich in ihr der Stickstoff nach der

---

1) W. Hasenbach, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 678; Polyt. Centralbl. 1874 p. 776; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 240; Dingl. Journ. CCXIV p. 136; Bullet. de la soc. chim. XXII Nr. 6 et 7 p. 327.

2) Vergl. die Arbeiten von Rud. Weber, Jahresbericht 1866 p. 115; 1867 p. 172 und 1871 p. 226; von P. W. Hofmann, Jahresbericht 1871 p. 225 und von Fr. Kuhlmann, Jahresbericht 1873 p. 236.

von Siewert (Reduktion mit Zinkstaub und Eisenfeile) sehr genau als
k bestimmen. In 10 Kubikcentim. dieser Nitrose wurden so gefunden

I. 0,10619 Grm. Stickstoff

II. 0,10620 „ „

wei Bestimmungen nahezu gleiche Resultate. Dieser Stickstoffgehalt
t bei einem spec. Gewicht der Nitrose von 1,7 einem Gehalt von
c. Chilisalpeter, durch Titriren mit chromsaurem Kali wurden ge-
,8 Proc., also ist die Tabelle, die Gerstenhöfer für die Werth-
ng der Nitrose auf Grund dieser Titrirung giebt, nicht richtig.
hdem auf diese Weise der Stickstoffgehalt der Nitrose festgestellt
rde untersucht, in welcher Weise dieselbe sich mit schwefelsaurem
zersetzt. 10 Kubikcentim. der Nitrose wurden mit reiner, nament-
sefreier Schwefelsäure von 1,66 spec. Gewicht auf ca. 150 Kubik-
erdünnt, hierzu ca. 6 Grm. reines schwefelsaures Ammon gegeben,
en luftdicht verschlossen, die Luft aus ihm durch Kohlensäure ver-
der Kolben unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure erhitzt
sich entwickelnde Stickgas in einem Eudiometer mit Kalilauge auf-
. Erhalten wurden 0,248528 Grm. Stickstoff. Gefunden 220 Ku-
., 14° C. Temperatur, 732 Millim. Barometerstand in zwei mit
fast übereinstimmenden Versuchen.
der nitrosen Thurmsäure können die Salpeterverbindungen entweder
salpetersäure, oder als salpetrige Säure, oder als ein Gemenge von
erbindungen enthalten sein. Im *ersten* Fall müsste die Umsetzung
n nach der Gleichung:

$$3\,NO_2 + 4\,NH_3 = 6\,H_2O + 7\,N.$$

zweiten Fall nach der Gleichung:

$$N_2O_3 + 2\,NH_3 = 3\,H_2O + 4\,N.$$

ersten Fall müssten also $^3/_7$ der bei der Zersetzung mit schwefel-
mmon gefundenen Stickstoffmenge, im zweiten Fall die Hälfte der-
dem Stickstoff entsprechen, der in der nitrosen Säure enthalten ist.
wurde durch directe Bestimmung (Ueberführen in Ammoniak)
Grm. Stickstoff durch Zersetzen mit schwefelsaurem Ammon

0,248528 Grm. Stickstoff,

on giebt die Zahl von 0,106512. Eine zweite Nitrose in derselben
tersucht ergab:

Stickstoff direct bestimmt 0,0950 Grm.,

rsetzen mit schwefelsaurem Ammon 0,21628 Grm.
unden 201 Kubikcentim. N, 18° C. Temperatur, 710 Millim. Baro-
d, $^3/_7$ hiervon giebt 0,09272.
ist also, nach der Meinung des Verf.'s, hiermit bewiesen, dass die
hurmsäure enthaltene Stickstoffverbindung (jedenfalls eine Lösung
nten Kammerkrystalle) Untersalpetersäure und nicht salpetrige Säure,
tens angenommen wird, enthält.
Bestimmung der Stickstoffverbindungen in der Kammersäure war
tzung mit schwefelsaurem Ammon ohne Weiteres nicht anwendbar.

Es sei sehr wohl denkbar, dass die bedeutend schwächere Kammersäure (spec. Gewicht von 1,54), die Stickstoffverbindungen in einer anderen Form enthält, vielleicht gar nicht als constante chemische Verbindung, sondern nur mechanisch beigemengt, zumal ihr bei der jetzt noch meist üblichen Zersetzung der Nitrose durch Dampf und Wasser eine Säure zugeführt wird, die die Salpeterverbindungen nicht mehr als Untersalpetersäure enthält, wie die oft blaue Farbe des zersetzten Nitrose-Ablaufes beweist.

Es musste daher erst die Natur der Stickstoffverbindungen festgestellt werden, in der sie in der Kammersäure enthalten sind. Zur directen Bestimmung des Stickstoffs in der Kammersäure ist Siewert's Methode nicht mehr anwendbar, da man zu grosse Mengen in Arbeit nehmen müsste; ebenso wollte es nicht gelingen, die Salpeterverbindungen nach deren Ueberführen in Salpetersäure (durch chromsaures Kali) durch Destillation einer grösseren Menge von Kammersäure zu concentriren.

Nach R. Weber reducirt schweflige Säure die Stickstoffverbindungen nitroser Schwefelsäure zu Stickoxyd, aus dessen Menge sich der Stickstoffgehalt einer solchen Säure bestimmen lassen musste. Um diese Methode zu prüfen, wurden 10 Kubikcentim. der Nitrose, die 0,10619 Grm. Stickstoff in dieser Menge enthält, mit reiner Schwefelsäure von 1,66 spec. Gewicht auf ca. 100 Kubikcentim. verdünnt, die Luft aus dem Kolben durch Kohlensäure verdrängt, schweflige Säure durchgeleitet, die abziehenden Gase über eine Schicht glühender Kupferdrehspäne geleitet und über Kalilauge aufgefangen. Erhalten wurden 0,10964 Grm. Gefunden 98 Kubikcentim., 14^0 Temperatur, 725 Millim. Barometerstand. Die Methode ist also anwendbar. Es sei jedoch nicht zu übersehen, dass die Nitrose durch schweflige Säure zwar vollkommen denitrificirt wird, die Reduktion der Salpeterverbindungen dagegen nicht blos bis zu Stickoxyd, sondern zuweilen bis zur Bildung von Stickoxydul geht. Diese für die Schwefelsäurefabrikation in letzter Zeit so wichtig gewordene Reaktion bedarf indessen noch einer genaueren Untersuchung; bei einigen vorläufigen Versuchen wurde sowohl Stickoxyd wie Stickoxydul erhalten, ohne dass indessen festgestellt wurde, unter welchen Verhältnissen das eine oder das andere hauptsächlich auftritt.

Zur directen Bestimmung des Stickstoffs in der Kammersäure wurden 400 Kubikcentim. Säure verwandt, und die Salpeterverbindungen in ihr durch schweflige Säure reducirt. Gefunden wurden 0,0444 Grm. Stickstoff, 41 Kubikcentim., 18^0 Temperatur, 716 Millim. Barometerstand.

Die Zersetzung der Nitrose erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur, wird aber durch Erwärmen sehr beschleunigt. Mit schwefelsaurem Ammon zersetzt, gaben 400 Kubikcentim. dieser Kammersäure 0,09409 Grm. Stickstoff. Gefunden 82 Kubikcentim., 9^0 Temperatur, 727 Millim. Barometerstand, $^3/_7$ hiervon giebt 0,0403. Durch Zersetzung mit schwefliger Säure gefunden 0,0445. Also seien auch, nach der Ansicht des Verf.'s, in dieser Kammersäure die Stickstoffverbindungen in der Form von Untersalpetersäure enthalten. Dasselbe Resultat wurde bei 3 anderen in gleicher Weise untersuchten Kammersäuren gefunden, eine Reihe längere Zeit fortgesetzter Bestimmungen wird lehren, ob dasselbe für alle Verhältnisse des Kammerganges

Gültigkeit hat. Kammersäure, deren Stickstoff man durch Zersetzen mit schwefelsaurem Ammon bestimmen will, muss mit dem gleichen Volumen reiner Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht versetzt werden, da sonst schon Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur, während man die Luft aus dem Apparat durch Kohlensäure verdrängt, stattfindet. 0,0445 Grm. Stickstoff in 400 Kubikcentim. Kammersäure entsprechen ca. 16,9 Grm. Chilisalpeter in Kubikfuss dieser Säure. Nimmt man diesen Gehalt als Durchschnittsgehalt (bei den vom Verf. ausgeführten Bestimmungen stellte er sich in der That fast als dieser heraus), so repräsentirt er bei einer Produktion von 60,000 Ctr. 66° Schwefelsäure ein Quantum von ca. 38 Ctr. Chilisalpeter, d. i. ungefähr 6 Proc. des Salpeters, der zur Fabrikation dieser Säuremenge verbraucht wird.

Verf. behält sich diesen Gegenstand, namentlich die Einwirkung von schwefliger Säure auf Nitrose, zur weiteren Untersuchung vor.

Fr. Bode[1]) schildert die Reinigung der Schwefelsäure von Arsen auf den königl. sächsischen Hüttenwerken bei Freiberg. Die Beseitigung des Arsens aus Schwefelsäure, welche aus arsenhaltigen Schwefelkiesen und sonstigen Schwefelmetallen gewonnen wurde, obgleich unter gewissen Verhältnissen ein vollständig gelöstes Problem, bildet gleichwohl noch vielfach den Gegenstand reiflichen Nachdenkens und mehr oder minder kostspieliger Versuche. So beschäftigt sich noch neuerdings der Engländer H. A. Smith in seiner (von dem Verf. in's Deutsche übersetzten) Schrift[2]) mit verschiedenen Methoden zur Beseitigung des Arsens aus der Schwefelsäure, worüber er sich ohne Zweifel viel kürzer ausgelassen hätte, wenn ihm die bezüglichen Einrichtungen der Freiberger Hüttenwerke bekannt gewesen wären.

Nicht zu verwechseln mit der Schilderung des Verf.'s ist die (1865) von Phil. Schwarzenberg[3]) gegebene Beschreibung über denselben Gegenstand, da dort eine jetzt nicht mehr bestehende Einrichtung abgehandelt wird. Dennoch dürfte es nicht überflüssig sein, das frühere wenigstens mit einigen kurzen Worten in's Gedächtniss zurückzurufen; es werden dann die Vortheile der neuen Anlagen um so deutlicher in die Augen springen und derjenige, welcher in dieser Beziehung sich zu Versuchen angeregt fühlen sollte, wird alsdann davon absehen, mit den letzteren an die abgethanen Einrichtungen anzuknüpfen.

Wenn man Kammersäure von Arsen mittelst Schwefelwasserstoffgas befreien will — denn auf diese Weise erfolgt dieser Process auf den Freiberger Hütten —, so hat man zwei getrennte Operationen zu unterscheiden, nämlich einerseits die Darstellung von Schwefelwasserstoff, andererseits die Behandlung der Schwefelsäure mit diesem Gase. Processe, bei welchen diese Trennung nicht vorhanden ist, bei welchen insbesondere die Darstellung des

1) Fr. Bode, Dingl. Journ. CCXIII p. 25; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1155; Bullet. de la soc. chim. XXII Nr. 6 et 7 p. 322.

2) Jahresbericht 1873 p. 252.

3) Phil. Schwarzenberg, Die Technologie der chemischen Produkte. Braunschweig 1865 p. 435.

Schwefelwasserstoffes sogleich mittelst und in der Schwefelsäure, welche man reinigen will, durch Zusatz geeigneter Substanzen erfolgt, mögen zwar in einzelnen beschränkten Fällen brauchbar sein, sind aber immer dem Vorwurfe ausgesetzt, dass das Arsen zwar ausgefällt, dafür aber eine andere Verunreinigung in die Säure gebracht wird, welche in gewissen Fällen nicht nachtheilig sein mag, in anderen aber schadet und auf alle Fälle besser nicht darin vorhanden wäre.

Nach der früheren Einrichtung erfolgte die Behandlung der Schwefelsäure mit Schwefelwasserstoff in einem Bleicylinder von ca. 2,4 Meter Höhe und 0,75 Meter Durchmesser. Dieser Cylinder wurde durch den Deckel aus höher stehenden Gefässen mit der zu reinigenden Säure in der Art gespeist, dass dieselbe in einem Rohr bis zum Boden des Cylinders niedergeführt wurde, wo man ihr gestattete, durch eine Anzahl (8 Stück) im Kreise angeordneter Düsen in den mit Schwefelwasserstoff erfüllten Cylinder auszutreten. Dieser Austritt erfolgt selbstverständlich ganz nach Art eines Springbrunnens. Die wieder niedergefallenen Säurestrahlen flossen am Boden des Cylinders mit hydraulischem Verschluss in Gefässe aus. Da aber die Berührung von Säure und Gas auf diese Weise nicht vollständig genug erfolgte, als dass alle arsenige Säure in Schwefelarsen umgesetzt worden wäre, so musste man die Schwefelsäure mit dem bereits vorhandenen Niederschlage noch einige Male heben und in vorbeschriebener Weise wiederholt behandeln. Durchschnittlich war eine dreimalige Behandlung in dem Fällcylinder nöthig, um alles Arsen auszuscheiden.

Die Darstellung des Schwefelwasserstoffgases fand in Thontöpfen statt, von welchen über zwanzig aufgestellt waren und welche mit besonders erschmolzenem Rohstein und Schwefelsäure beschickt wurden. Es waren aber die Posten an Rohstein für einen solchen Topf so klein, — etwa dreissig (Zoll-) Pfund — dass man täglich eine Anzahl Töpfe frisch beschicken und vorrichten musste, was umständlich war und viel Lohnausgabe verursachte. Alle diese Umstände erschwerten, wie man sieht, die Reinigung grosser Mengen Schwefelsäure. Die Massenproduktion an Schwefelsäure machte aber ein Verfahren nothwendig, mit welchem man auch grosse Mengen reinigen konnte, da das ungereinigte Produkt ungleich schwieriger verkäuflich ist, andererseits die Verunreinigung auch so bedeutend war, dass die Gewinnung des Schwefelarsens, welches in der bestehenden Arsenhütte für sogenanntes rothes Arsenglas Verwendung fand, zu einem lohnenden Geschäft wurde. Man hatte früher in der Kammersäure $^1/_4$—$^1/_2$ Proc. arsenige Säure, von welcher übrigens, beiläufig bemerkt, schon sehr bedeutende Mengen in gemauerten Flugstaubkammern und langen Kanälen vor dem Eintritt in die Schwefelsäurekammern zurückgehalten wurden. Durch Vermehrung und Vergrösserung dieser und ähnlicher Räume, insbesondere durch Aufstellung von Flugstaubkammern aus Blei, welche wegen besserer Abkühlung auch besser auf die Condensation der arsenigen Säure wirken, ist man aber mit der Zeit dahin gelangt, den Gehalt der Kammersäure an arseniger Säure auf etwa 0,05 Proc. herabzumindern. Man hat dadurch dreierlei Vortheile erzielt. Zunächst bedarf man weniger Schwefelwasserstoff zur Ausfällung der ge-

noch in der Kammersäure rückständigen Menge Arsens. Sodann
n von der gesammten in den verrösteten Erzen enthaltenen Menge
ren grösseren Theil als arseniger Säure, welche sich, wenn auch
gt, besser in verkäufliches Produkt umwandeln lässt, als das aus-
elbe Dreifach-Schwefelarsen, welches als Zusatz für rothes Arsenik-
wendet dessen Fabrikation erschweren soll. Endlich braucht man
ger Niederschläge von Schwefelarsen zu filtriren und auszuwaschen.
giebt in seiner Schrift den durchschnittlichen Gehalt an Schwefel-
elche aus hartem norwegischem Schwefelkies erzeugt ist, auf
c. an. Verf. lässt es dahingestellt sein, ob ein solcher Gehalt hin-
n die Kosten für eine Reinigung mit Schwefelwasserstoff nach der
r Methode zu decken, die auf folgende Weise ausgeführt wird.

Darstellung von Schwefelwasserstoff. Zu diesem Zwecke wird eigens
arf Rohstein erschmolzen, welcher in der Hauptsache aus Eisen-
ret besteht. Er enthält aber aus den zu seiner Darstellung ver-
Materialien auch noch etwa 5 Pfundtheile Silber, welcher Gehalt
en unlöslichen Rückständen von der Schwefelwasserstoffdarstellung
das dreifache angereichert vorfindet. Man erzielt in diesem Falle
Schwefelwasserstoffdarstellung also nicht blos Vitriollaugen (die auf
itriol versotten werden), sondern man bewirkt damit auch gleich-
e Silberconcentration.

Schmelzarbeit findet in einem Schachtofen mit sieben Formen statt;
ickung ist ungefähr folgende:

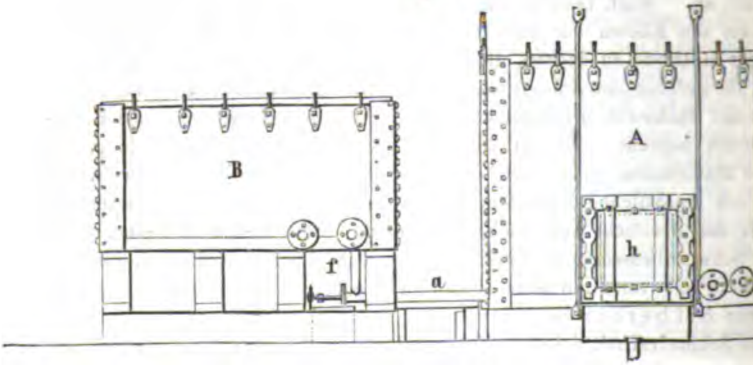
16,1	Proc.	Stuffkies, mit 33 Proc. Schwefel im Mittel;
0,3	„	gerösteter Stuffkies;
0,6	„	Abbrände von der Schwefelarsensublimation, mit durchschnittlich 20 Proc. Schwefel;
83,0	„	Bleischlacken, mit gegen 30 Proc. Kieselsäure.
.00,0		

der so zusammengesetzten Beschickung lassen sich in dem sieben-
Schachtofen in 24 Stunden 400—425 Ctr. durchsetzen und ist
r Aufwand an Koks 75—80 Ctr. oder 19 Proc. der Beschickungs-
Man erhält von dem vorgelaufenen Erz gegen 80, von der vor-
n Beschickung aber gegen $13^1/_2$ Proc. Schwefeleisen, und es be-
ch die Schmelzkosten auf den Centner der vorgelaufenen Masse mit
Markpfennige. Der siebenförmige Ofen, welcher bei dieser Opera-
ebrauch ist, hat seine sämmtlichen sieben Formen in der Rückwand
als Sumpfofen zugestellt, wird aber als geschlossener Ofen benutzt
ise, dass man eine Schlackendecke im Vorherd bildet, unter welcher
gen Schlacken in Tiegel abgelassen werden. Die Höhe des Ofens von
en bis zur Gicht beträgt etwa 3,70 Meter; die Tiefe von den Formen
ohle ist 50 Centim.; der Abstand von Formmittel zu Formmittel
ch auf etwa 35 Centim. Die gesammte Breite des Ofens ist 2,40
d die Weite vom Tümpeleisen bis zu den Formen misst 94 Centim.
re Ofenschacht ist durch 2 Scheider der Höhe nach in 3 Schächte
diese Scheider gehen bis zu etwa 2 Meter Höhe über die Formen

herab. Die Brustwand ist senkrecht, die Rückwand beiläufig mit 15 C
Rücklage aus feuerfesten Steinen aufgeführt, die Sohle mit Gestübb
geschlagen. — Die bei dem Schmelzen resultirenden Schlacken enthal
Mittel 36—37 Proc. Kieselsäure.

Der Rohstein wird in faustgrosse Stücke zerschlagen und
Schwefelwasserstoff-Entwickler gebracht. Die Entwickelungsgefässe e
80—100 Ctr. Rohstein auf ein Mal, welche Menge 8—10 Woche

Fig. 31.



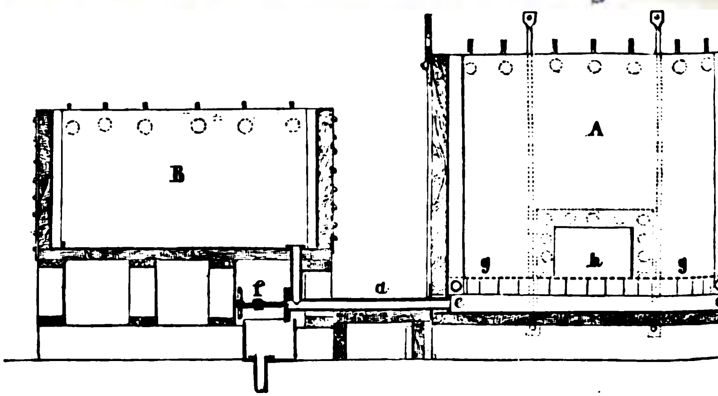


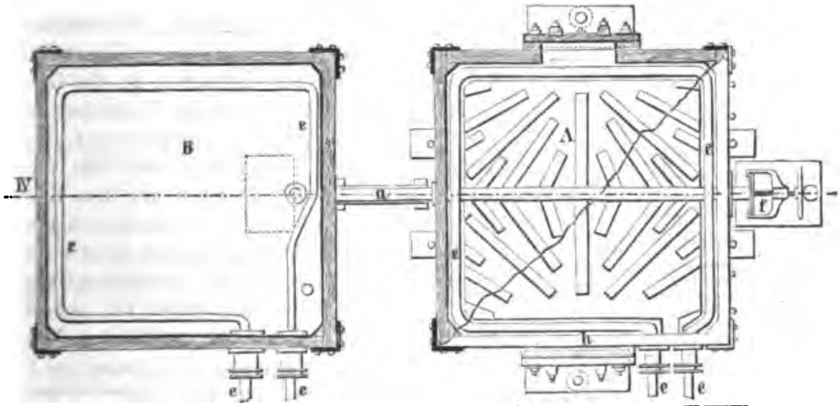
Fig. 32.

**für den täglichen Verbrauch an Schwefelwasserstoff vorhält. Nachd
Apparat angestellt ist, fügt man im Anfange schwache Schwefelsäu
30—40⁰ B. zu, welche man beim Auswaschen der erhaltenen Nieder
von Schwefelarsenik erhält. Man geht dann, nachdem die Entwic
genügend eingeleitet ist, mit der Stärke der zuzusetzenden Säure auf
herunter (ebenfalls saures Wasser vom Auswaschen der Niederschläg
geht später wieder zu stärkerer Säure bis zu 40⁰ B. über. Man k
nehmen, dass ein Apparat 5 Ctr. saures Wasser von 20⁰ B. täglich**

Aus 100 Ctr. Rohstein erhält man etwa 145 Ctr. Eisenvitriol, dessen Gewinnung aus den schwachen Laugen in der bekannten Weise erfolgt.

Die Einrichtung eines Schwefelwasserstoff-Entwicklers ist aus den beigegebenen Figuren 31—37 ersichtlich. Derselbe besteht aus zwei Holzkästen *A* und *B* aus 59 Millim. starken Bohlen, welche mit Bleiblech ausgeschlagen und durch ein Bleirohr *a* mit einander verbunden sind. Der Kasten *A* (im Grundriss 1,699 Meter und 1,557 Meter hoch) wird bei vollständig

Fig. 33.



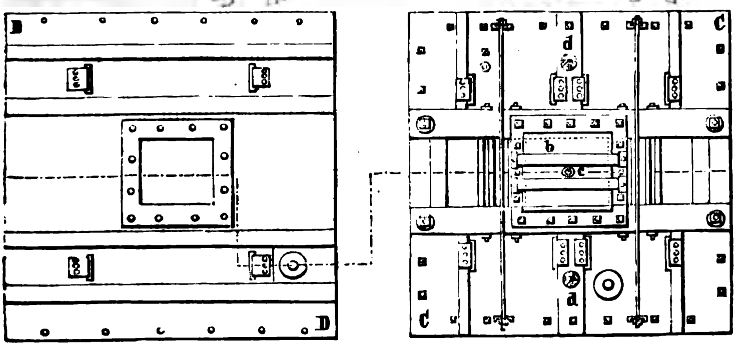


Fig. 34.

abgenommenem Deckel *C* (Fig. 34 und 35) mit Rohstein beschickt, was zur Nachhülfe eventuell auch durch das Mannloch *b* geschehen kann. Nach erfolgter Beschickung wird der Deckel aufgesetzt und durch die dreissig Schrauben, welche sich an seinem Umfange befinden, gedichtet, nachdem zuvor ein Gummistrick zwischen Deckel und Gefässwandungen gelegt ist. Die Schwefelsäure wird durch das Rohr *c* im Mannlochdeckel eingefüllt. Das Gefäss *B* ist ebenfalls mit abnehmbarem Deckel *D* versehen, braucht aber nicht mit Gummischnur gedichtet zu sein. Es hat lediglich den Zweck,

die gebildeten Laugen von Eisenvitriol aufzunehmen, welche durch den Druck des im Apparate vorhandenen Gases durch das Verbindungsrohr *a* hinübergetrieben werden. Dieser Druck ist vorhanden, theils weil das Schwefelwasserstoffgas in dem Waschapparate (Schnitt und Draufsicht in Fig. 36 und 37) eine Wassersäule zu passiren hat, theils weil der Verbrauch an Gas durch ein Hartbleiventil mit Gummiplatte absichtlich in der Weise regulirt wird, dass man im Entwickelungskasten stets einige Pression hat. Dieselbe wird durch ein Quecksilbermanometer angezeigt, für welches sich ein entsprechender Rohransatz *z* im Deckel *C* des Gefässes *A* vorfindet. Ist nun z. B. die Gasentwickelung sehr stürmisch und der Verbrauch an Gas der Entwickelung nicht entsprechend, so treibt die vermehrte Pressung des Gases eine entsprechende Menge Lauge und Säure aus dem Entwickler in das Nebengefäss *B*, eine entsprechende Menge Rohstein wird blossgelegt und nicht mehr von Säure benetzt, daher die Gasentwickelung nachlässt; sie nimmt aber bald wieder zu, sobald die Spannung im Entwickler *A* durch den Verbrauch an Gas abgenommen und demgemäss aus *B* neuerdings wieder Säure in den Entwickler zurückgetreten ist. Obschon der Deckel *D* des Nebengefässes ohne Dichtung aufgesetzt wird, so könnte gleichwohl der Fall vorkommen, dass er durch zu starkes Aufschrauben luftdicht schliesst. In diesem Falle würde die im Nebengefässe eingeschlossene Luft comprimirt werden und hierdurch die vorher beschriebene Regulirung der Gasentwickelung zum Theil vereiteln. Es ist daher zur Sicherheit in den Deckel *D* eine Oeffnung angebracht, durch welche in diesem Falle beim Steigen der Laugen die Luft austreten kann.

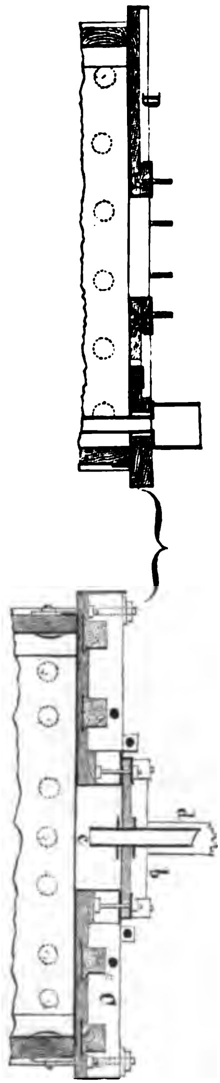


Fig. 35.

Die Zeichnungen ergeben, dass der Kasten *A* nebst Deckel sehr solid armirt ist. Die Ecken sind mit Winkeleisen versehen und auf allen vier Seiten umfassen starke Schrauben und Streben den Kasten. Der Deckel ist ausserdem durch zwei Säulen *d* (Fig. 34) gegen die Balkenlage des Gebäudes abgespreizt. Die in das Innere der Kästen hineinragenden Eisentheile, wie Schraubenköpfe und dergleichen, sind selbstverständlich besonders überbleit und gegen das Bleifutter der Kastenwände verlöthet. Um die etwa vorkommende Bildung von Eisenvitriolkrystallen beim Vorhandensein starker

schnell wieder beseitigen zu können, sind in beiden Kästen *A* und *B*
hre *e* am Boden oder nahe am Boden angebracht. Die Beseitigung
gen erfolgt durch die Rohransätze *f*, welche für gewöhnlich mit
rauben verschlossen sind. Unmittelbar auf dem Boden des Ent-
A liegt eine Schicht säurefester Chamottesteine, in welcher nur in
eine Rinne freigelassen ist, als deren Fortsetzung beiderseits die
ohre *a* und *f* zu betrachten sind. Auf dieser Schicht sind strahlen-
d in Absätzen wiederum Chamottesteine gelegt, welche einem aus
len bestehenden Siebe *g* aus starkem Bleiblech zur Unterlage dienen.
Sieb wird der Rohstein bei frischer Ladung des Apparates gebracht.
r den Apparat zu reinigen, entfernt man die vier unverbundenen
es Siebes *g* und kratzt die silberhaltigen Rückstände aus, indem

Fig. 36.

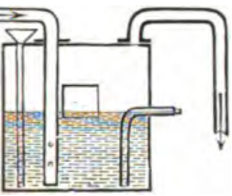
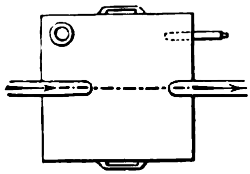


Fig. 37.



beiden seitlichen Mannlöcher *h* öffnet, welche für gewöhnlich eben-
Gummidichtung versehen sind. Ueber die Leistung dieses Schwefel-
ff-Entwicklers ist bereits das Nöthige gesagt und sei nur noch an-
dass man auf 100 Ctr. Kammersäure durchschnittlich 150 Pfd.
für die Ausfällung des Arsens zu rechnen hat.

Ausfällung des Arsens. Die Kammersäure von 50° B. im Mittel
erdünnt und ohne Erwärmung der Behandlung mit Schwefelwasser-
erzogen. Der Fällapparat reinigt täglich bequem 300 Ctr. Kammer-
lche bei einmaliger Behandlung mit Schwefelwasserstoff von arseniger
freit ist. Der Fällapparat, welcher in den Figuren 38 bis 44 dar-
ist, bildet einen viereckigen Thurm von 1,133 Meter Breite und
leter Tiefe und einer wirksamen Höhe von 4,956 Meter. Wegen
der behandelten Säure in die hierzu bestimmten Gefässe sind unter
boden des Thurmes noch ca. 1,840 Meter Höhe frei gelassen, so
die Oberkante des Thurmes 6,796 Meter über die Gebäudesohle
Die vier Ecken des Apparates werden durch kräftige hölzerne
ebildet, welche unten und oben durch je einen Rahmen zusammen-
werden. Auch sind einige Eisen mit Schraubengewinde an einem
rch die Ecksäulen gezogen, welche die letzteren ebenfalls zusammen-
Zwischen den Ecksäulen sind Riegel und Bohleneinstriche einge-
, welche theils das Ausbauchen und Durchbiegen der Bleiwände ver-
sollen, theils zum Halten und Aufhängen derselben dienen. Dieses
en erfolgt, wie in der Ansicht Fig. 38 und im Grundriss Fig. 39

angedeutet, mittelst Bleilaschen, die an die Wände angelöthet und an die Riegel angenagelt sind. Die Bleiwände, jede aus einem Stück bestehend (zu 10 Pfund per rhein. Quadratfuss resp. 0,1 Quadratmeter) sind an der

Fig. 38.

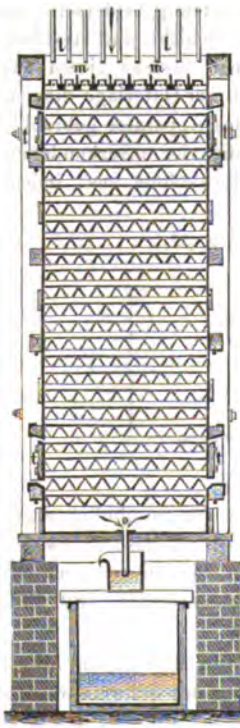


Fig. 40.



Fig. 39.

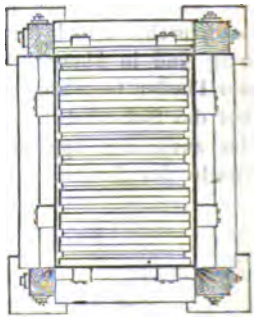


Fig. 43.

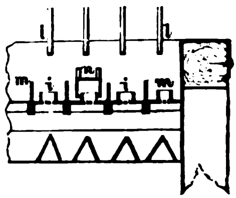


Fig. 44.



Fig. 42.

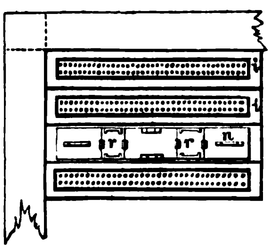
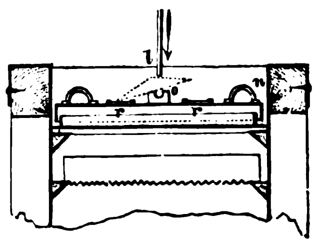


Fig. 41.



Aussenseite des oberen Rahmens angenagelt und in den Ecken durch vier stehende Lothnäthe verbunden. In den kurzen Seiten des Thurmes befinden sich auch einige Mannlöcher *t*, welche die Zeichnung (Figur 38 und 40) angiebt.

Der Schwefelwasserstoff tritt unten bei *k* in den Thurm ein. Hätte man es *nur* mit diesem Gase *allein* und nicht auch mit Luft aus dem Entwickler, sowie mit Wasserdampf zu thun, welch' letzterer trotz der Waschung bei dem Gase verbleibt, so würde man den Apparat ganz geschlossen halten können und man würde auch nur soviel Schwefelwasserstoff zuzuführen haben, als zur Ausfällung der arsenigen Säure eben nöthig ist. Da jedoch diese Voraussetzung nicht zutrifft, so muss man den Thurm auch noch mit einem Abführungsrohre versehen, welches freilich auch etwas Schwefelwasserstoff mit ins Freie abführen wird. Es ist dieses Rohr im obersten Theile des Apparates angesetzt.

Der Fällthurm ist mit 24 Reihen von $\wedge$ förmigen Bleidächern ausgefüllt, welche 142 Millim. Höhe und Basis haben. Die beiden Dachseiten sind in der Spitze zusammengelöthet und bestehen aus Walzblei von 10 Pfund per rhein. Quadratfuss resp. 0,1 Quadratmeter. Die unteren Seiten der Dächer sind beiderseits sägeblattartig (nicht zu grob) ausgezackt, wie dies im Detail-Längenschnitt Fig. 41 angedeutet ist. Dadurch wird verhindert, dass die zu reinigende Säure in Strahlen und Fäden von Dach zu Dach im Thurme niederrinnt und so zu wenig der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes ausgesetzt würde. Vielmehr wird die Säure von den Zacken nur Tropfen um Tropfen niederfallen, welche durch den Aufschlag auf das nächst tiefere Dach verspritzen und zerstäuben und so für intensive Einwirkung des Gases die nöthigen grossen Oberflächen darbieten. In jeder Reihe befinden sich 9 solcher Dächer unter einander derart versetzt, dass der Durchgangstelle zwischen je zwei Dächern in der nächst tieferen Reihe ein Dachfirst entspricht, daher die abfallenden Tropfen jedesmal wieder eine neue Dachfläche vorfinden, auf welcher sie zerspritzen oder sich ausbreiten. Diese Anordnung bedingt auch, dass in jeder zweiten Horizontalreihe an den Seitenwänden des Thurmes nur Dachhälften liegen. Die Länge der Dächer ist 992 Millim. und sie sind beiderseits lose (ohne jede Befestigung) aufgelegt auf dreiseitige hölzerne Leisten, welche vor ihrer Anbringung an den Seitenwänden des Thurmes besonders überbleit sind. Diese Leisten ragen einschliesslich des Bleiüberzuges etwa 70 Millim. vor, so dass jedes Dach beiderseits je 24 Millim. Auflage hat. Der senkrechte Abstand der Leisten ist 177 Millim.; es bleiben somit bei 142 Millim. Höhe der Dächer 35 Millim. Zwischenraum zwischen den Reihen der Dächer.

Der Zulauf der Säure in den Apparat findet oben bei *l* an der Decke desselben durch 9 besondere Bleirohre statt, die oberhalb in Trichter endigen, in welche die Säure — durch Hähne regulirt — eintritt. Die Decke des Thurmes ist durch etwa 106 Millim. hohe Scheider *m* von Bleiblech in 9 Abtheilungen getheilt, die in demselben Sinne laufen, wie die Dächer in den Thurm gelegt sind. Dem Mittel einer solchen Abtheilung entspricht jedesmal ein First der obersten Dachreihe im Apparate. Innerhalb einer jeden von diesen 9 Abtheilungen ist ein viereckig geformter Bleikasten *i* aufgelöthet, welcher mit den vorher genannten Schneidern *m* und mit den senkrechten Bleiwänden des Thurmes die Ränder eines hydraulischen Verschlusses bildet. Dieser Verschluss selbst wird bewirkt durch neun Kapseln *n*, deren Ränder

in die einfliessende Säure eintauchen. In die Mitte jeder Kapsel *n* ist ein Schaukel- oder Kipptrog *o* (Fig. 41 und Fig. 44) aufgesetzt, dessen Achslager aus Hartblei bestehen und an den Seiten der Kapsel angelöthet sind. Die Schaukeltröge werden durch die bereits erwähnten neun Zuleitungsrohre *l* mit Säure gespeist, welche gleichförmig vertheilt durch die 2 Reihen feiner Löcher (von etwa 2 Millim. Weite) im Boden der Kästen *i* in das Innere des Thurmes eintropft und hier sofort auf die oberste Dachreihe auffällt. Einer der aus Blei hergestellten Schaukeltröge *n* ist in der Fig. 44 besonders dargestellt. Die beiden Stücke, welche die Achse und den Trog mit einander verbinden, bestehen aus Hartblei. Die Achse selbst wird durch ein Glasrohr oder einen Glasstab gebildet. An denjenigen Stellen, wo der Kipptrog *n* auf den Deckel der Wasserverschlusskapsel beiderseits aufschlagen würde, ist ein Stück Gummi *r* (Fig. 41 und 42) aufgelegt, welches durch vier Bleistreifen gehalten wird, die man auf den äusseren Seiten an den Deckel selbst anlöthet, während die inneren Seiten vorläufig aufrecht stehen bleiben und, nachdem die Gummiplatte an ihren Platz gelegt ist, niedergebogen werden, um ein Verschieben derselben zu verhindern. Jede Kapsel ist noch mit 2 Handgriffen versehen, weil man die Kapseln von Zeit zu Zeit entfernen muss, um die kleinen Löcher zum Einlauf der Säure wieder frei zu legen, insofern sich dieselben nämlich nach einiger Zeit mit dem Niederschlage von Schwefelarsen versetzen.

Die ziemlich schwere Decke des Fällthurmes muss gut unterstützt werden, um das Reissen der Löthnähte zu verhüten. Diese Unterstützung erfolgt durch 8 überbleite Flacheisen, welche man unterhalb der Scheider *m* einzieht. Diese Träger finden zu beiden Seiten durch überbleite dreiseitige Leisten von Holz ihre Unterstützung. Zu den Kapseln muss man steifes Bleiblech, nicht unter 15 Pfund per rheinischen Quadratfuss (0,1 Quadratmeter) nehmen, zu den Laschen genügt Bleiblech mit 6 Pfund per rheinischen Quadratfuss, zur Decke solches von 10 Pfund und zu den Scheidern *m* auf der Decke und zu den Rändern der hydraulischen Verschlüsse ebenso starkes. Die Bleidächer im Thurme dürfen nicht angelöthet werden, da es wenn auch selten vorkommt, dass Ballen und Klumpen von Schwefelarsen zwischen den Dächern sich festlegen. Bisweilen gelingt es in einem solchen Falle die Freilegung der Durchgänge durch Einlassen von Dampf in den Apparat zu bewirken. Oftmals aber schmelzen und sintern bei diesem Vorgang die Schwefelarsenklumpen fest und alsdann ist die Instandsetzung des Thurmes nur um so umständlicher und unangenehmer.

III. *Filtriren und Auswaschen des Schwefelarsens.* So einfach auch das Abfiltriren der Säure vom Niederschlag, sowie das Auswaschen des letzteren erscheinen mag, so führen diese Operationen doch zu Umständlichkeiten und Kosten, wenn man mit grossen Mengen Säure zu thun hat und den Zweck lediglich durch Absetzenlassen und Decantiren erreichen will. Man bedarf in diesem Falle grosser Mengen Wasser, sehr vieler Gefässe und einer grossen Grundfläche, um diese letzteren aufzustellen. Dabei dauert dennoch das Aussüssen der Niederschläge ziemlich lange und erfordert unausgesetzte Bedienungsmannschaft. Je schneller man daher filtriren und aussüssen kann,

hr vermindert sich der Lohnaufwand, desto weniger Gefässe sind lesto weniger Raum bedarf man zur Unterbringung derselben. Die rger Anlagen leisten in diesen Beziehungen Vorzügliches, und es daher um so mehr verlohnen, sie noch näher zu beschreiben, als befolgte Princip (ja vielleicht der Apparate selbst mit nur geringen ngen) in der Technik noch weiter zu ähnlichen Zwecken angewendet ann.[1])

Apparat ist in den Figuren 45 bis 47 dargestellt. *A* ist der Vacuum-3 das Gefäss, in welchem filtrirt und ausgewaschen werden soll. umkessel hat man einen kleinen ausrangirten Dampfkessel von etwa im. Durchmesser und 1,699 Meter Länge verwendet. Je grösser Vacuumkessel anwendet, desto mehr Dampf verbraucht man zur des Vacuums, desto weniger leicht geht aber auch das Vacuum ftzutritt zurück. Ein Kessel von dem angegebenen Inhalte dürfte h grösseren Anforderungen genügen, als der Freiberger Betrieb Man setzt durch den Hahn *a* den Vacuumkessel *A* mit einem Dampf-Verbindung und lässt, indem man den Hahn *b* öffnet (während *c* en bleibt) Dampf eintreten, welcher die Luft zum Theil verdrängt. entweicht mit dem Condensationswasser durch *b*. Man schliesst en Hahn *b*, nachdem einige Minuten auch Dampf mit durch denselben en hat; schliesst hiernach auch *a* und lässt darauf den Vacuum-rze Zeit sich abkühlen, damit der eingeschlossene Dampf condensire. öffnet man den Hahn *c*, welcher den Vacuumkessel mit dem Raume der Filtrirschicht im Kasten *B* verbindet. Derselbe ist bereits u filtrirenden Säure angefüllt, von der man auch in dem Maasse, als Niveau derselben senkt, immer neue Mengen zutreten lässt, damit nst frei bleibenden Schicht von Schwefelarsen keine Risse und Sprünge , durch welche Luft einströmen und das Vacuum vernichtet würde. ffnen des Hahnes *c* stellt sich in *A* und unterhalb der Filtrirschicht pannung her und das Quecksilber in dem gläsernen Manometerrohr um einen gewissen Betrag über das Niveau in der Flasche. Man nun wiederum *c*, öffnet *a*, darauf auch *b* und verdrängt wiederum vorhandene Luft durch Dampf. Sodann schliesst man neuerdings *b*, telst *a* den Dampf ab, lässt den Kessel *A* abkühlen, öffnet wiederum höht damit abermals das Vacuum unter der Filtrirschicht, was man Rande des Quecksilbers im Manometerrohr erkennen kann. Derart gefahren, bis man am Manometer etwa $^2/_3$ bis $^3/_4$ Atmosphäre Ueber-r äusseren Luft ablesen kann. Man hat dann nur noch dafür zu ass immer genügender Zufluss von Säure in das Gefäss *B* stattfindet. dieser Weise kann man eine grosse Anzahl von Gefässen $B, B_1, B_2 \ldots$ betreiben, sowohl filtriren, wie aussüssen, ohne dass die Arbeit von t zu werden braucht. Ist nämlich in Bezug auf *B* der gewünschte

---

A. Rosenstiehl (Jahresbericht 1873 p. 839) hat einen ähnlichen Apparat hseihen der Farben für den Zeugdruck, welcher ebenfalls auf dem Filtriren uftdruck beruht, angewendet.

Ueberdruck der äusseren Luft hergestellt, so schliesst man den Hahn c und richtet mittelst der entsprechenden Hähne c_1, c_2 . . . einzeln nacheinander oder mehrere zusammen die übrigen Gefässe B_1, B_2, B_3 . . . in vorbeschriebener Weise vor. Bei dieser Anordnung kann man somit *gleichzeitig* filtriren oder auswaschen und frisches Vacuum erzeugen. Die Hähne a, b und c, c_1, c_2 . . .

Fig. 45.

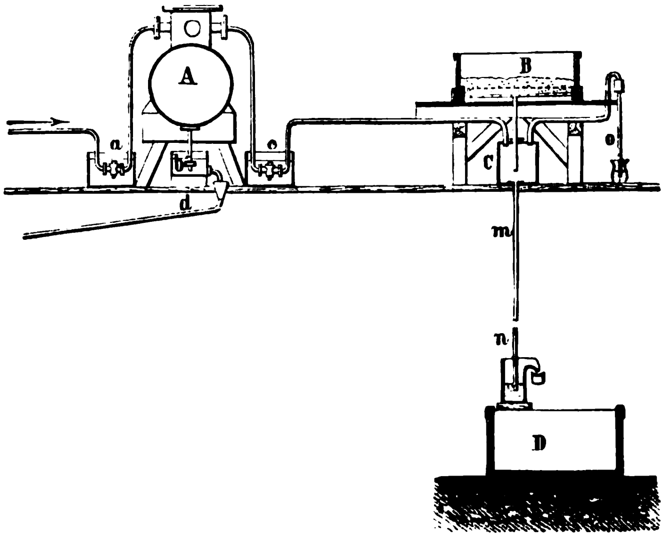


Fig. 46.

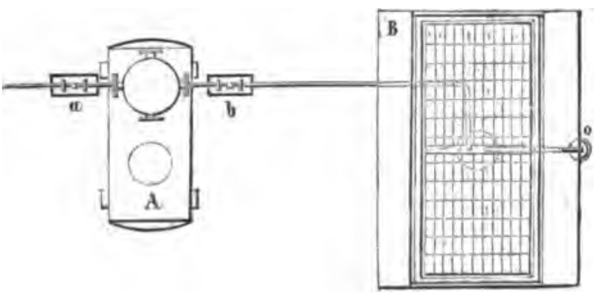
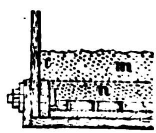


Fig. 47.



tauchen in mit Wasser gefüllte Gefässe ein, damit bei etwaigen Undichtigkeiten der Hähne und Zutritt von Luft das Vacuum im Kessel nicht vernichtet werde. Das Gefäss für den Hahn b ist mit einem Ablaufhahn versehen, welcher das Condensationswasser durchlässt, das durch die Leitung d weggeführt wird.

Die Filtrirkästen B haben folgende Einrichtung. Die Kästen selbst, aus 47 Millim. starken Bohlen hergestellt und mit Bleiblech ausgeschlagen

566 Millim. hoch und haben 1,133 ✕ 1,699 Meter Grundriss. Zu
Sicherung gegen den Luftdruck sind die Seitenwände des Kastens
rundum noch durch eine Bohle *e* (Fig. 47) verstärkt, welche ver-
dass die Bleiwand des Gefässes durch den äusseren Luftdruck ab-
und deformirt werde. Diese Bohlen *e* sind mehrmals gut mit heissem
strichen, sie könnten aber auch statt dessen überbleit sein. Durch
ahl von Schrauben, deren Köpfe man in letzterem Falle durch Ueber-
esser vor der Säure schützen kann und welche durch die Gefäss-
en hindurchgehen, sind diese Bohlen *e* gegen äussere Verstärkungs-
ehalten. Zwischen *e* und der Kastenwand bringt man eine Schicht
rkitt, der unter gelindem Erwärmen des Theers beim Eintragen des
les bereitet wird und welcher beim Erkalten langsam zu einer dichten
n Masse erhärtet. Auf den Boden des Gefässes legt man ein Pflaster
festen Chamottesteinen und auf dieses Pflaster kommt eine zweite
von eben solchen Steinen, welche zwischen sich enge, kaum halb-
2 Millim. weite) Fugen freilassen, in denen die durchfiltrirte klare
ch einer mittleren Hauptrinne abläuft; in dieselbe mündet das mit
boden verlöthete Abflussrohr *l*. Dieses Rohr *l* mündet, luftdicht
in das Zwischengefäss *C*, von dessen Deckel aus auch das Verbindungs-
dem Manometer *o*, sowie das Verbindungsrohr mit dem Kessel *A*,
s der Hahn *c* eingeschaltet ist, ihren Ausgang nehmen. Bei dieser
ng kann keine Säure und kein saures Wasser weder in das Mano-
ch in den Kessel gelangen — vorausgesetzt, dass das Abflussrohr *m*
chengefässes bis zu seinem Eintritt in das Ablaufgefäss *n* über dem
assin *D* länger ist, als die Höhe einer von dem Atmosphärendrucke
riebenen Wassersäule. Auf der zuletzt bemerkten Steinschicht liegt
n *B* bis zur Höhe der Bohlen *e* eine Schicht *n* von gepochten Quarz,
s gröberen Theilen bis zur Grösse einer wälschen Nuss, oben aus
Graupen bestehend. Ueber dieser Quarzschicht *n* findet sich ein fein
Bleiblech und oberhalb desselben ist noch eine Schicht *m* von ge-
Schwefelarsenik — Abfälle vom Läutern des rothen Arsenikglases
tet. Beim Einlassen von Säure in die Gefässe muss man Sorge
lass diese oberste Schicht (deren Oberkante etwa 283 Millim. über
en des Gefässes liegt) durch Aufschlagen des Säurestrahls nicht be-
werde, weshalb man, bis ein gewisser Säurestand sich angesammelt
Bleiblech unterhalb der Ausflussöffnung der Säure einlegt. Wenn
erkt, dass Filtriren und Auswaschen trotz genügender Luftverdünnung
r Filtrirschicht nur noch langsam von statten gehen, so muss man
hten *n* und *m*, sowie das Sieb aus dem Gefäss *B* entfernen und die
cken sowie das Schwefelarsen durch Spülen in Wasser von dem an-
Niederschlag befreien. Eine solche Reinigung der Filtrirschichten
4 Tage bis 3 Wochen nöthig.

n Schluss seiner schätzbaren Mittheilungen fügt der Verf. noch einige
ber die Aufstellung bei, welche man den im Vorhergehenden be-
en Apparaten zu geben hat, damit man die einzelnen Operationen
wenig umständlich durchführen kann. Hat man natürliche Niveau-

differenzen des Terrains, so stelle man die ganze hier beschriebene Einrichtung unterhalb der Bleikammern und oberhalb der etwa vorhandenen Concentrationspfannen und zwar deshalb, damit man einerseits die gereinigte und geklärte Säure womöglich direct in die letzteren abfliessen lassen kann und andererseits, damit man die aus den Kammern kommende ungereinigte Säure in die Gefässe über dem Füllthurm möglichst wenig hoch zu heben braucht. Sind Niveaudifferenzen nicht vorhanden, so muss die gereinigte Säure neuerdings auf ein oberhalb der Concentrationspfannen liegendes Niveau gedrückt werden. In Freiberg wird die ausgefällte Säure, wie sie aus dem Fällapparate kommt, also mit dem Niederschlag von Schwefelarsen zusammen, auf ein um eine Etage über dem Füllthurme befindliches Niveau gedrückt, wo das Vacuumfilter aufgestellt ist (dessen Kessel übrigens keineswegs im gleichen Niveau zu stehen braucht). Man kann hierbei die geklärte Säure und die Waschwässer in einem solchen Niveau sammeln, dass man für erstere noch Fall nach den Abdampfpfannen behält, während man die letzteren im Niveau der Entwickler, eine Etage hoch, zum Gebrauch disponibel hat. Man könnte den Entwickelungsapparat auch in's Parterre stellen, hätte dann aber keinen Fall mehr zum Abführen der Eisenvitriollaugen. Mehrere Monte-jus und eine kräftige Luftpumpe sind bei der ganzen Einrichtung unumgänglich nöthig.

Berdanac[1]) liess sich (in Frankreich) ein Brevet auf Verbesserungen in der Schwefelsäurefabrikation geben. Dieselben beziehen sich auf beschleunigtere Bildung von schwefliger Säure durch Zufuhr von Gebläseluft und Anwendung von Säulen anstatt der Bleikammern zur Bildung der Schwefelsäure. Hinsichtlich der Details sei auf die Patentbeschreibung verwiesen. H. Sprengel[2]) erhielt ebenfalls Verbesserungen in der Schwefelsäurefabrikation patentirt, die sich darauf beziehen, dass er den Dampfstrahl in den Bleikammern dadurch ersetzt, dass er die mit Wasser verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure durch Dampf fein zertheilt in die Kammern bringt, auch macht er den Vorschlag, statt der Dampfstrahlen zum Mengen der Kammergase einen Luftstrom anzuwenden.

Ueber die Verwerthung von kupferarmen Kiesen zur Fabrikation von Schwefelsäure (und von kupferhaltigem Eisen) macht A. von Leithner[3]) ausführliche Mittheilungen.

Kenyon und Swindell's[4]) liessen sich (für England) ein Patent auf die Darstellung von Schwefelsäure (neben Chlor) geben. Kochsalz oder Chlorkalium werden mit Pyrit oder Kupferkies geröstet und die sich entwickelnden Röstgase in hohen Thürmen mit Salpetersäure oder Chromsäure gewaschen, um die schweflige Säure in Schwefelsäure überzuführen und gleichzeitig das Chlor abzuscheiden. (Nach den bisherigen Erfahrungen bleibt

1) Berdanac, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 11 p. 526.
2) H. Sprengel, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 361 p. 289.
3) A. von Leithner, Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 Nr. 2; Dingl. Journ. CCXI p. 349.
4) Kenyon und Swindells, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1873 p. 1323.

doch der Schwefel der Kiese in Form von Alkalisulfat in den Röstrückständen ? D. Red.)

Martin[1]) (in Asnières) liess sich (in Frankreich) ein Brevet für die Fabrikation der Schwefelsäure geben. Die natürlichen Sulfurete wie Pyrit werden durch künstliche Schwefelmetalle ersetzt, die man durch Zersetzung von Gyps erhält. Zu dem Ende bringt man ein Gemisch von 1700 Th. Gyps, 1000 Th. Eisenoxyd und 500 Th. Kohle in einen Hohofen. Die Masse wird weich und läuft in das Gestell des Ofens, während die Kalksalze in der Rast bleiben. Die so erhaltenen Sulfurete sollen sich leicht rösten lassen. (Obgleich die Vorschläge Martin's beachtenswerth sind, da sie die Verwerthung des Schwefels des Gyps ermöglichen, so ist doch ein genaues Studium des Vorganges und eine Bestimmung des Schwefelgehaltes und der Form des Schwefels in den Schwefelmetallen und in den Kalksalzen unerlässlich. D. Red.)

Berthelot[2]) bespricht gleichfalls die krystallinischen Hydrate der Schwefelsäure.

J. Pierre und C. Puchot[3]) stellten Untersuchungen an über das Schwefelsäurehydrat von der Formel $H_2SO_4 + H_2O$. Für die chemische Technologie sind die Ergebnisse vorläufig ohne Interesse.

H. Vohl[4]) machte Beobachtungen über die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf organische Substanzen. Bei Gelegenheit des Transportes grosser Mengen concentrirter Schwefelsäure waren einige Ballons zerplatzt und hatten das Holzwerk des Schiffes, in welchem die Säure verpackt war, zerstört. Zugleich aber waren auch Eisentheile an Stellen des Schiffes, welche mit der Schwefelsäure in keine directe Berührung gekommen waren, zerstört worden. Verf. hat Versuche ausgeführt, um festzustellen, ob hierbei flüchtige Substanzen auftreten. Es wurden 2 Pfund Stroh (Häcksel) in einer geräumigen tubulirten Retorte mit concentrirter (66° B.) Schwefelsäure übergossen, aber nur so viel Säure zugegeben, dass das Stroh von derselben benetzt war. Es trat sofort Verkohlung unter lebhafter Erwärmung und unter Entwickelung saurer, stechend riechender Dämpfe ein. Schweflige Säure konnte durch den Geruch nicht wahrgenommen werden. Nachdem die Tubulatur mit einem Glasrohre, welches beinahe bis auf die Mischung reichte, versehen war, wurden die sauren Dämpfe mittelst Aspiration durch eine Auflösung von reinem Kali gesaugt und dieses Saugen 4 Stunden unterhalten. Die Untersuchung ergab, dass die Kalilösung neben geringen Mengen von Chlor und schwefliger Säure erhebliche Mengen von Ameisen-, Essig- und Propionsäure aufgenommen hatte. Nachdem die Mischung der Schwefelsäure

---

1) Martin, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 1 p. 47; Chemic. News 1874 XXIX 745 p. 114.

2) Berthelot, Compt. rend. LXXVIII p. 716; Chem. Centralbl. 1874 p. 284.

3) J. Pierre und C. Puchot, Compt. rend. LXXVIII p. 940; Dingl. Journ. CCXII p. 441.

4) H. Vohl, Dingl. Journ. CCXII p. 518; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1050; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 295.

mit dem Stroh 2 Tage gestanden hatte, wurden die sauren flüchtigen Produkte abermals untersucht, wobei sich ergab, dass die Entwickelung der organischen flüchtigen Säuren abgenommen, dagegen das Auftreten der schwefligen Säure zugenommen hatte. Nach 4 Tagen entwickelte die Mischung so stark schweflige Säure, dass dieselbe sofort durch den Geruch zu erkennen war. Es wurde nun dasselbe Experiment mit Korbweiden-, Tannen- und Eichensägespänen wiederholt und fast ganz gleiche Resultate erhalten. Der Verf. bemerkt noch, dass diese Versuche sämmtlich ohne künstliche Erwärmung und bei einer Lufttemperatur von 12° C. angestellt wurden.

J. T. P. Chandelon[1]) (in Lüttich) macht Mittheilungen über das Ausbringen an Schwefelsäure in mehreren belgischen Schwefelsäurefabriken. In den im Sambrethale gelegenen chemischen Fabriken, welche hauptsächlich Schwefelsäure aus Schwefelkiesen und Soda erzeugen, sind die grossen Röstöfen für Stückkiese mit 12 bis 19 Quadratmeter Rostoberfläche durch eine Gruppe kleiner Oefen ersetzt, welche sich leichter bedienen und den auf den Gang der Kammern wesentlich influirenden Luftzutritt besser reguliren lassen. Die Schlieche werden, statt in den alten Muffel- oder Fliessöfen (fours à dalles), welche einen grossen Luftüberschuss in die Kammern schafften, theils nach dem Anbatzen mit Thon auf Rostherden (fours à grille) geröstet, theils in besonderen Oefen mit über einander liegenden Herden behandelt, wo dann die schlangenartig aufsteigende heisse Luft sich immer mehr mit schwefliger Säure schwängert, oder endlich in Gerstenhöfer'schen Oefen. In Folge dessen, sowie dadurch, dass man die Kammern mit dem grossen, zu starken Zug erzeugenden Schornstein ausser Verbindung gesetzt hat, ist das Ausbringen wesentlich gesteigert. Die Ergebnisse des Betriebes in den einzelnen, in der Quelle näher beschriebenen Fabriken sind folgende:

Fabriken	Schwefelsäure von 60° B., erzeugt aus 100 Schwefel		Mehrausbringen	Verlust nach dem theoretischen Ausbringen (392,62)	Erfolg in Proc. des theoretischen Ausbringens
	1870—71	1855	Kilo		
Auvelais	344,70	289,45	55,25	47,92	87,81
Floreffe	361,88	287,96	73,92	30,74	92,17
Moustier	385,70	214,72	20,65	36,92	85,50
Risle	350,63	293,78	36,85	41,99	89,30

Den in der fünften Columne aufgeführten Verlust veranlassen: 1) das Entweichen von schwefliger Säure durch die Ofenthüren beim Chargiren und beim Lüften des Rostes; 2) zufälliges Entweichen von Gasen aus den Oefen, Kammern, Condensationsapparaten, Zugkanälen etc.; 3) nach aussen durch den Schornsteinzug fortgerissene Dämpfe. In gut geleiteten Etablissements

1) J. T. P. Chandelon, Revue universelle 1874 XXX p. 68; Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 p. 69; Polyt. Centralbl. 1874 p. 462.

geben 100 Kilo Schwefelkies mit 34 Proc. nutzbarem Schwefel 122 Kilo Säure von 60°, oder für 100 Th. Schwefel 360 Th. Säure. Diese Zahl erreicht man in Floreffe, und in Risle kommt man derselben nahe, während die anderen Fabriken dieselbe nicht erreichen, wohl wegen nicht sorgsamer Beachtung des Zuges. In Moustier und Auvelais sucht man zu sehr an Salpeter zu sparen; statt 10 bis 12 Proc. vom verbrannten Schwefel verwendet man nur resp. 8,55 und 9 Proc. Wenn diese Fabriken bessere und sorgfältiger überwachte (Gay-Lussac'sche) Condensationsthürme hätten, so würde man nur 6 bis $6^1/_2$ Proc. Salpeter brauchen, welche Ersparniss die Kosten hinreichend grosser Thürme reichlich aufwiegen würde. In den besseren englischen Fabriken giebt man den Condensatoren einen Inhalt von 10 Kubikm. auf die Tonne verbrannten Schwefel.

Schwefelsäuredarstellung aus Erzen und metallurgischen Zwischenprodukten.[1]) Die Darstellung der Schwefelsäure aus Erzen und metallurgischen Zwischenprodukten — Schwefelkies, Kupferkies, Zinkblende, Kupferstein u. dgl. — bildet in der Neuzeit einen bedeutenden Betriebszweig der Metallhütten. Dieselbe führt hinüber in die Glaubersalz- und Sodafabrikation, deren wesentliche Grundlage sie bildet, hat indessen dazwischen insofern auch eine selbstständigere Stellung erlangt, als zur Darstellung von Phosphatdüngmitteln und anderen technischen Fabrikaten sehr bedeutende Mengen Schwefelsäure verbraucht werden. Unter solchen Verhältnissen erscheint die Schwefelsäure als ein wesentlicher Theil des Hüttengewerbes. Die Produktion an Schwefelsäure im Oberbergamtsbezirk Breslau betrug in den Provinzen:

		1872	1871
Schlesien	auf 3 Werken	276,378 Ctr.	193,319 Ctr.
Posen	„ 1 Werk	2272 „	? „
Preussen	„ 1 „	14,012 „	? „
	zusammen	292,662 „	? Ctr.

Nach dem Gehalte betrug die Produktion überhaupt:

	1872 in den 3 Provinzen	1871 in Schlesien
an 50procentiger Kammersäure . . .	116,674 Ctr.	158,319 Ctr.
„ 60 „ Säure (Bleipfannen) .	119,088 „	5000 „
„ 66 „ „ (Platinapparat) .	54,670 „	30,000 „

Die Produktion repräsentirt einen Geldwerth im Jahre 1872 für die Provinzen Schlesien, Posen und Preussen von beziehungsweise 500,000, 4500 und 25,000 Thlr. zusammen von 529,500 Thlr., im Jahre 1871 für Schlesien allein von 322,198 Thlr. Es wurden dazu in den Jahren 1872 und 1871 überhaupt 194,558 bez. 138,000 Ctr. Erze verarbeitet, worunter sich für 1872 nur für die Produktion der Provinz Posen 2225 Ctr. ausländische Erze befanden. Im Oberbergamtsbezirk Halle sind auf den Werken der Mansfeldischen Gewerkschaft im Regierungsbezirk Merseburg und den chemischen Fabriken von Engelke & Krause bei Trotha sowie von A. T. Pressler

1) Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1873 p. 213.

in Halle 82,647 Ctr. Schwefelsäure aus inländischen Erzen erzeugt worden. Im Regierungsbezirk Stettin wurden auf der Jordanhütte bei Codram, Insel Wollin, 2030 Ctr. Schwefelsäure aus 1020 Ctr. inländischen und 1010 Ctr. ausländischen Schwefelkiesen dargestellt. Auf der chemischen Fabrik zu Wocklum bei Balve in Westphalen wurden aus inländischen Erzen 14,000 Ctr. Schwefelsäure dargestellt. Im Oberbergamtsbezirk Clausthal wurden auf der Altenauer Silberhütte in der dortigen Schwefelsäurefabrik 4568,16 Ctr. Säure von 50° B. aus Kupferkiesen und 6283,82 Ctr. Schwefelsäure von 50° B. aus Bleistein producirt. Im Betriebe der Schwefelsäurefabrik wurden davon 455,64 Ctr. sofort zur Zersetzung des Salpeters verbraucht. Die Selbstkosten pro 100 Kilogrm. betrugen 1 Thlr. 8 Sgr. und sind gegen 1871, in dem sie sich noch auf 1 Thlr. 27 Sgr. beliefen, um 19 Sgr. geringer geworden. Dieses günstigere Resultat ist durch eine zweckmässigere Röstung des Bleisteins erreicht worden. In der Provinz Hessen, Regierungsbezirk Cassel, sind in der Sodafabrik von Pfeiffer, Schwarzenberg & Co. zu Ringenkuhl bei Gross-Almerode aus angekauften Schwefelkiesen 36,000 Ctr. Schwefelsäure dargestellt, von denen 33,000 Ctr. zur Sodafabrikation verwendet wurden und 3000 Ctr. in concentrirtem Zustande in den Handel kamen.

Die Produktion an metallurgischer Schwefelsäure in Preussen[1]) betrug 1873 630,083 Ctr. im Werthe von 2,746,731 Reichsmark; davon kommen auf

Preussen . .	26,764	Ctr.
Pommern .	4000	„
Posen . .	10,377	„
Schlesien .	243,838	„
Sachsen . .	159,721	„
Hannover .	155,383	„
Westphalen .	18,000	„
Hessen-Nassau	12,000	„
zusammen	630,083	Ctr.

Die europäische Produktion von Schwefelsäure (von 66° B.) schätzt Lamy[2]) auf 820,000 Tonnen à 20 Ctr. Davon kommen auf:

England (geschätzt nach dem Verbrauch von Kiesen) .	500,000	Tonnen
Frankreich	150,000	„
Deutschland[3])	85,000	„
Oesterreich-Ungarn	40,000	„
Belgien	30,000	„
Andere Länder	15,000	„
	820,000	Tonnen = 1,640,000 Ctr.

1) Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1874 p. 56.

2) Lamy, Bullet. de la soc. d'encouragement 1874 p. 337; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 320.

3) Die von Lamy für Deutschland adoptirte Zahl bleibt auf alle Fälle weit hinter der Wirklichkeit zurück.

Jul. Schröder[1]) stellte ausgedehnte Versuche an über die Einwirkung der schwefligen Säure auf die Vegetation. Die dabei erhaltenen Resultate sind folgende: 1) Aus einer Luft, welche schweflige Säure enthält, wird dieses Gas von den Blattorganen der Laub- und Nadelhölzer aufgenommen: es wird zum grösseren Theile hier fixirt und dringt zum geringeren Theile in die Achsen (Holz, Rinde, Blattstiele) ein, sei es nun nach vorhergegangener Umwandlung in Schwefelsäure, oder sei es, dass diese Oxydation erst später eintritt. 2) Die Aufnahme der schwefligen Säure konnte bei Laub- und Nadelholz nachgewiesen werden, wenn die betreffenden Zweige in einer Luft verweilten, welche nicht mehr als $^1/_{5000}$ ihres Volumens an schwefliger Säure enthielt. 3) Unter sonst gleichen äusseren Verhältnissen nimmt die gleiche Blattfläche eines Nadelholzes weniger schweflige Säure aus der Luft auf, als ein Laubholz. 4) Die von der gleichen Blattfläche verschiedener Pflanzen aufgenommene Menge an schwefliger Säure steht in keiner Beziehung zur Anzahl der Spaltöffnungen; die schweflige Säure wird vielmehr nicht durch die Spaltöffnungen, sondern gleichmässig von der ganzen Blattfläche aufgenommen. Ein Laubblatt nimmt mit seiner spaltöffnungslosen Oberseite unter sonst gleichen Verhältnissen eben so viel schweflige Säure auf, wie mit der von Spaltöffnungen besetzten Unterseite. 5) Als eine — vielleicht Haupt- — Ursache des nachtheiligen Einflusses der schwefligen Säure hat man die durch dieselbe bewirkte Depression der normalen Wasserverdunstung anzusehen. 6) Die Schädigung, welche ein Laubblatt durch schweflige Säure erfährt, ist grösser, wenn die Aufnahme durch die Unterseite, als wenn sie durch die Oberseite stattfindet. 7) Grössere Mengen schwefliger Säure bewirken stärkere, geringere Mengen bewirken geringere Störungen der Wasserverdunstung. 8) Bei Gegenwart von Licht, bei hoher Temperatur und trockner Luft wird mehr schweflige Säure aus der Luft aufgenommen und tritt eine stärkere Benachtheiligung der Verdunstung ein, als im Dunkeln, bei niederer Temperatur und feuchter Luft. 9) Ein Nadelholz wird bei gleicher Menge schwefliger Säure noch nicht sichtbar in seiner Transpiration herabgesetzt, wo sich eine deutliche Einwirkung bei einem Laubholze bereits zeigt.

G. Christel[2]) hatte Gelegenheit, die umfangreichen Verwüstungen zu beobachten, welche das aus einer Sodafabrik trotz der sinnreichsten Verdichtungs-Apparate entweichende Chlorwasserstoffgas unter Bäumen, Getreidarten, Flachs, Bohnen, Erbsen, Kartoffeln anrichtete. Der schädliche Einfluss der Salzsäure auf die Vegetation liess sich noch bis zu einer Entfernung von 1000 Metern verfolgen, woselbst Weissdorn und wilder Wein unter demselben kränkelten. Directe Versuche ergaben Folgendes: Rohes schwefelsaures Natron, welches noch Chlorwasserstoffgas exhalirte, wurde in einen Kolben gefüllt und die Nacht über in den Garten gestellt. Dies hatte zur Folge, dass die in einiger Ent-

1) Jul. Schröder, Landwirthschaftl. Versuchsstation XV p. 321.
2) G. Christel, Naturforscher 1871 p. 390; Arch. der Pharm. CXCVII p. 252.

fernung befindlichen Blätter von Aprikosen, spanischem Flieder, ganz besonders aber vom Weinstock weisse Flecken und Ränder bekamen, späterhin vertrockneten und abfielen. Es wurden ferner 5—6 Monate alte, in Töpfen befindliche Pflanzen von Winterroggen mit verschiedenen Mengen von Salzsäure unter Glasglocken gebracht. Die Menge der zu diesen Experimenten benutzten reinen, 25procentigen Säure betrug bezw. 40, 20, 10 und 5 Milligrm. Die Temperatur während des Versuches schwankte zwischen 10 und 12° C. Eine Störung der vitalen Funktionen einzelner Pflanzenorgane trat schon bei 5—10 Milligrm. Salzsäure ein, und Verf. berechnet, dass in diesem Falle die Luft unter der Glocke 0,1 Proc. Chlorwasserstoffgas enthielt. Die Wirkung der Salzsäure besteht jedenfalls in einer Veränderung des Chlorophylls, welcher dann eine Zersetzung des übrigen Zellinhaltes und der Zellwandungen nachfolgt [1]).

Ueber die schädliche Einwirkung des Hütten- und Steinkohlenrauches auf die Pflanzen macht A. Stöckhardt [2]) einige Mittheilungen. Zahlreiche, seit dem Jahre 1849 bis in die neueste Zeit ausgeführte Untersuchungen ergaben ihm, dass die durch den Hüttenrauch bewirkte Wachsthumsstörung der Wald- und Obstbäume, demnächst der Feldfrüchte weder dem Arsen- und Bleigehalt des Hüttenrauches noch der fein vertheilten Kohle, sondern ausschliesslich dem Gehalt an schwefliger Säure zuzuschreiben sei. Auf dieselbe Ursache ist auch die Schädlichkeit des Rauches der stets Schwefelkies enthaltenden Steinkohlen zurückzuführen. Die schädliche Wirkungsweite des Steinkohlenrauches ist natürlich eine geringere als die des Hüttenrauches, welcher in Folge des Schwefelgehaltes der Erze reicher an schwefliger Säure ist. Nach den in der Umgebung von Zwickau gemachten Beobachtungen schützt eine Entfernung von 630 Metern selbst die empfindlichste Vegetation gegen die Wirkung gewaltiger Rauchmassen, vorausgesetzt, dass dieselben durch genügend — 25 Meter — hohe Schornsteine entweichen. Rücksichtlich der grösseren oder geringeren Empfindlichkeit der Bäume und Sträucher gegen Hütten- und Steinkohlenrauch stellte sich Folgendes heraus: Nadelhölzer sind im Allgemeinen weit empfindlicher als Laubhölzer. Am ersten leiden von den Nadelhölzern Tanne und Fichte, dann Kiefer und Lärche. Von Laubhölzern sind Weissdorn, Weissbuche, Birke und Obstbäume am empfindlichsten; ihnen folgen Haselnuss, Rosskastanie, Eiche, Rothbuche, Esche, Linde und Ahorn; am widerstandsfähigsten erweisen sich Pappel, Erle und Eberesche. In den durch schwefliges Säuregas corrodirten und getödteten Pflanzentheilen lässt sich schweflige Säure nicht nachweisen, wohl aber eine grössere Menge von Schwefelsäure, als in den gleichen und gleichzeitig gesammelten Pflanzentheilen aus rauchfreien Gegenden [3]).

B. Todd [4]) (in Newcastle-on-Tine) sucht die Röstgase der Pyrite

---

1) Vergl. Sonnenschein's Gutachten im Jahresbericht 1871 p. 707.
2) A. Stöckhardt, Centralbl. für Agriculturchemie 1872 p. 15.
3) Vergl. M. Freytag, Jahresbericht 1873 p. 180.
4) B. Todd, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI 8 p. 376.

und der **Rauchgase** dadurch zu verwerthen, dass er diese Gase unter Schichten von Kohle oder Koks führt, die durch abgehende Wärme erhitzt sind. Die Kohlensäure verwandelt sich in Kohlenoxyd, das als Heizmaterial dienen kann und die schweflige Säure in Kohlenoxyd und Schwefel, welcher letztere in einem Kühlapparat condensirt wird.

Literatur.

1) Die Chemie der Schwefelsäurefabrikation von Henry Arthur Smith. Aus dem Englischen übersetzt und mit Anmerkungen versehen von Fr. Bode (Director der chem. Fabrik zu Harkorten bei Haspe). Mit 7 Diagrammen. Freiberg 1874. J. G. Engelhardt.

Die im vorigen Jahresberichte (1873 p. 252) besprochene Schrift Smith's liegt nun in der gewünschten Uebersetzung vor, die sich vor der englischen Ausgabe dadurch vortheilhaft unterscheidet, dass der Uebersetzer aus dem Schatze seiner Erfahrungen zahlreiche Zusätze und Anmerkungen beigefügt hat.

2) Lamy, La grande Industrie chimique à l'exposition universelle de Vienne en 1873.

In dem *Bulletin de la Société d'Encouragement* (1874 Juillet p. 329—342) giebt Lamy eine Uebersicht der chemischen Grossindustrie in Wien 1873 (Schwefelsäure, Soda etc.).

3) P. L. Simmonds, Waste Products, 2 edition. London 1873.

Die vorliegende Monographie Simmond's behandelt in grosser Ausführlichkeit die Verwerthung der industriellen Abfälle (in allerdings etwas ausgedehnter Bedeutung, denn der Verf. rechnet zur Abfall-Industrie auch die Holzstoff-Papier-Fabrikation), auf welche durch die interessante additionelle Gruppe auf der Wiener Weltausstellung die Aufmerksamkeit von neuem gelenkt wurde.

Preisfrage.

Die chemische Abtheilung des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen stellt pro 1874 folgende Preisfrage auf:

„Ein Honorar von Fünfhundert Thaler für den besten Aufsatz über den Gloverthurm.

Die Arbeit muss eine Beschreibung und kritische Vergleichung der verschiedenen Methoden enthalten, welche bisher zum Concentriren und Denitriren der Kammerschwefelsäure angewendet worden sind. Es muss sich daraus die Anwendbarkeit des Gloverthurms für die verschiedenen Concentrations- und Temperaturgrade der schwefligen Säure, namentlich auch bei Benutzung von schwefelarmen Erzen, Blei- und Kupferstein ergeben. Besonders müssen die ökonomischen Resultate berücksichtigt werden.

Die Nützlichkeit des Gloverthurms (vergl. Jahresbericht 1871 p. 221; 1872 p. 241, 247, 249; 1874 p. 241, 255, 279) ist zwar für die meisten Fälle anerkannt, aber in anderen Fällen, namentlich bei Anwendung von Bleistein zur Erzeugung schwefliger Säure bestehen noch viele Zweifel oder gegen die Anwendbarkeit sprechende Ansichten. Eine Untersuchung über die Fälle, in welchen der Gloverthurm sowohl technisch als ökonomisch günstige Resultate verspricht, ist daher von besonderem Werth für die Neuanlage von Schwefelsäurefabriken.

Schwefelkohlenstoff.

In dem amtlichen Berichte über die chemischen Produkte auf der Wiener Weltausstellung von 1873 [1]) lieferte O. Braun (in Berlin) eine eingehende und lehrreiche Schilderung des heutigen Standes der Schwefelkohlenstoffindustrie, aus der wir einige Abschnitte auszugsweise mittheilen: „Da der Schwefelkohlenstoff ein in der Industrie verhältnissmässig neuer und im Vergleich zu seinen ausserordentlichen Eigenschaften noch wenig benutzter Körper ist, so mag es zweckmässig sein, hier auch den Anfang seiner industriellen Laufbahn kurz zu betrachten, wie das auch von A. W. Hofmann in seinem classischen Berichte über die Londoner Ausstellung von 1862 [2]) geschehen ist, obgleich derselbe in eine Zeit fällt, welche eigentlich nicht im Kreise dieses Berichtes liegt. Schon im vorigen Jahrhundert (1796) von Lampadius entdeckt und in seinen Haupteigenschaften erkannt, wurde er doch erst 1844 im Grossen dargestellt. Die viel verbreitete Ansicht, dass Deiss zuerst die Fabrikation desselben im Grossen betrieben habe, ist irrig. Parkes [3]) hat 1843 in England ein Patent erhalten auf die Benutzung des Schwefelkohlenstoffs zum Reinigen von Guttapercha und anderen Gummiarten und durch Jesse Fischer im Jahre 1844 Schwefelkohlenstoff im Grossen darstellen lassen. Nach seinen eigenen Angaben hat Deiss sich erst seit 1843 mit der Bereitung des Schwefelkohlenstoffs beschäftigt und erst 1855 ist es ihm gelungen, täglich 150 Kilogrm. [4]) darzustellen. In England war man ihm also nahezu ein Jahrzehnt voraus; aber auch nicht einmal in Frankreich war er der Erste. Diese Ehre gebührt nach den Angaben Louis Dieulafait's Chandelon und Perroncel. Noch früher hat Marquardt in Bonn, nämlich seit 1850, die Fabrikation des Schwefelkohlenstoffs betrieben. Obgleich nun aber ferner Deiss auch das ihm noch ausserdem irrthümlich zugeschriebene Verdienst nicht hat, den Schwefelkohlenstoff zuerst zum Extrahiren überhaupt angewandt zu haben, denn vor ihm hat Ferrand (für Millon) am 17. Januar 1855 in Frankreich ein Verfahren patentirt erhalten, Gerüche aus Pflanzentheilen mit Aether oder Schwefelkohlenstoff zu extrahiren, so ist trotz alledem Deiss ganz unzweifelhaft derjenige gewesen, welcher für die Entfaltung der Schwefelkohlenstoffindustrie am meisten gethan hat. Um sich Absatz für seine Waare zu verschaffen (1856 kann er bereits täglich 500 Kilogrm. darstellen), macht Deiss die weitgehendsten Vorschläge für die Verwerthung des Schwefelkohlenstoffs; er will ihn zum Extrahiren von Knochen, Oelsaaten, Wolle u. s. w. benutzen und schreitet auch gleich zur Verwirklichung dieser Pläne, indem er in Frankreich und England Patente nimmt. 1857 beginnt Seiferth in Braunschweig sich mit der Bereitung

---

1) Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. Braunschweig 1874 Bd. III 1. Abtheil. p. 260—282.

2) A. W. Hofmann, Reports by the Juries. London 1863 p. 91.

3) Jahresbericht 1867 p. 177.

4) Jahresbericht 1856 p. 75.

hwefelkohlenstoffs zu beschäftigen; er erhält in Bayern ein Patent auf dung desselben und hat ihn einige Jahre lang mit grossem Eifer zur tion von Oelfrüchten und selbst zum Betrieb von Dampfmaschinen zu n versucht. 1858 construiren Galy und Cazalat ihren Apparat reitung des Schwefelkohlenstoffs. 1859 fängt Bonière an, Ge-als Pfeffer und dergleichen, mit Schwefelkohlenstoff zu extrahiren und ibt 1860 einen Apparat und ein Verfahren, den dazu nothwendigen elkohlenstoff vollständig zu reinigen. 1861 giebt Deiss die Be-ung seines verbesserten Apparates zur Darstellung des Schwefelkohlen-nd eines anderen zur Extraktion von Oelsaaten, der sich aber un-bar erweist. 1862 erhält Löwenberg ein Patent in Hannover auf Extraktionsapparat. In demselben Jahre endlich beschreibt Gélis ethode, Blutlaugensalz mittelst Schwefelkohlenstoff darzustellen.

er Stand der Schwefelkohlenstoffindustrie war im Jahre 1862 folgen-ur Bereitung desselben benutzt man nur die schon von Lampadius bene Methode, Schwefeldampf durch glühende Kohle zu leiten und nziger Ausnahme des Apparates von Galy-Cazalat[1]) haben alle ebenen Apparate grosse Aehnlichkeit mit einander. Sie bestehen ich aus einer senkrecht in einen Ofen eingemauerten Retorte, welche dem Deckel zwei Oeffnungen hat. Durch die eine Oeffnung geht ein , an beiden Enden offenes Rohr bis fast auf den Boden der Retorte, andere ist ein Rohr eingesetzt, das nach einem Kühlapparat führt. er ist so eingerichtet, dass er durch darin erstarrenden Schwefel nicht ft wird und den stets auftretenden Gasen freien Abzug gestattet. die Handhabung des Apparates ist bei allen dieselbe. Nachdem die bis zum oberen Rande mit Holzkohle (oder Koks) angefüllt, der aufgesetzt, die Verbindung mit dem Kühlapparat hergestellt und das unter der Retorte entzündete Feuer die Kohle in derselben zum gekommen ist, wird durch das bis auf den Grund gehende Rohr el in Stücken eingeworfen. Das Rohr wird durch einen Stopfen von m Lehm oder dergleichen sofort geschlossen. Der auf dem glühen-ortenboden schnell verdampfende Schwefel verbindet sich, die glühende von unten nach oben durchstreichend, mit Kohlenstoff und wird im parat zu flüssigem Schwefelkohlenstoff verdichtet. Der Betrieb ist irlich; das Zuschütten des Schwefels findet ungefähr alle 10 Minuten as der Kohlen alle 12—14 Stunden. Nur Deiss[2]) hat 1861 durch gen eines Rostes, auf etwa $^1/_4$ der Höhe, in der Retorte unten einen Raum geschaffen zur Ansammlung der Rückstände von Kohlen und el. Der grösste Uebelstand bei der Fabrikation ist das so oft nöthig de gänzliche Entleeren der Retorte, um die Rückstände von Kohlen hwefel zu entfernen. Dies ist nicht nur eine sehr unangenehme Arbeit, lcher die Arbeiter sehr der Hitze und den Dämpfen des brennenden elkohlenstoffs ausgesetzt sind, sondern verursacht auch erheblichen

) Jahresbericht 1858 p. 138.
) Jahresbericht 1861 p. 162.

Material- und Zeitverlust. Nächst diesem war an manchen Orten die Belästigung der Nachbarschaft durch die entweichenden, Schwefelwasserstoff enthaltenden Gase sehr störend.

Der Galy-Cazalat und Huillard[1]) in England patentirte Apparat zur Darstellung des Schwefelkohlenstoffs besteht gleich dem Wasserstoffgasapparat von Fages[2]) in Limoux aus einer Retorte, in welcher durch Verbrennung eines Theiles der Kohle der Rest derselben zum Glühen kommt. Dieser Apparat würde jedenfalls ganz vorzüglich sein, wenn durch die Verbindung von Schwefel mit Kohlenstoff Wärme frei würde. Leider ist es aber umgekehrt, es wird Wärme[3]) gebunden, so dass es zu oft nöthig wird, den Luftzutritt zu erneuern. Bei jedem Wechsel geht nun, wenn auch gefährliche Explosionen nicht vorkommen, da der Schwefelkohlenstoffdampf hierbei sich sofort, ehe eine schädliche Mischung mit Luft stattfinden kann, entzündet, eine erhebliche Menge Schwefel verloren oder wird doch nur als Brennmaterial verwendet. Daher mag es kommen, dass der Apparat trotz der Vortheile, die er den anderen gegenüber hat, für diesen Zweck keine Verbreitung gefunden hat; ob er sich zur Darstellung von Knochenkohle[4]) eignet, wozu ihn die Patentinhaber ebenfalls empfehlen, bezweifelt der Verf.

Ohne Zweifel sind im Anfang die thönernen Retorten nur deshalb angewandt worden, weil man die zur Bildung des Schwefelkohlenstoffs nöthige Temperatur überschätzte. Die gusseisernen Retorten, welche man jetzt wohl überall anwendet von 50—70 Millim. Wandstärke, halten, wenn sie zweckmässig eingemauert sind, so dass sie nicht zu heiss werden können, mehrere Monate, so dass man aus einer Retorte, welche 1000—2000 Kilogrm. schwer ist, 20,000 Kilogrm. und mehr Schwefelkohlenstoff bereiten kann. Dabei verwandelt sich die Retorte unter erheblicher Vergrösserung des Volumens fast ganz in ein in verdünnter Säure sehr schwer lösliches Schwefeleisen. Bei unzweckmässiger Einmauerung oder schlechter Qualität des Eisens kann aber eine Retorte auch schon in wenigen Tagen unbrauchbar werden. Grösse, Form und Anzahl der Retorten hat man vielfach verändert; man hat Retorten bis zu 1 Meter Durchmesser und über 2 Meter Höhe angewandt und deren 1—4 in einen Ofen eingemauert, aber soviel Verf. hat in Erfahrung bringen können, stets senkrecht. Geneigt liegende möchten auch zweckmässig sein, horizontale ganz unbrauchbar. Der Durchmesser derselben darf nicht zu gross sein, 0,4 Meter nicht erheblich übersteigen, weil man sonst die Temperatur am Umfang bis zu schädlicher Höhe steigern muss, um sie im Mittelpunkte hoch genug zu heben; deshalb erscheinen elliptische zweckmässig, wie solche schon Gérard in Grenelle 1859 beschrieben hat. Ein erheblicher Fortschritt war es, den Schwefel nicht mehr fest oder flüssig, sondern als Dampf in die Retorte zu den Kohlen treten zu lassen, weil man so im Stande ist, einen weniger reinen Schwefel anzuwenden. Versuche mit

1) Jahresbericht 1858 p. 138.
2) Bolley, Handbuch der chem. Technologie: Das Beleuchtungswesen p. 282.
3) Jahresbericht 1869 p. 172.
4) Jahresbericht 1858 p. 331.

rtheil der eisernen Retorten die Vortheile der gewöhnlich thönernen
te zu verbinden, indem man eine eiserne Retorte innen und aussen
n fütterte, haben kein gutes Resultat ergeben. Verf. hält das auch
öglich. Weil sich durch die Verwandlung des Eisens in Schwefel-
s Volumen desselben sehr erheblich vergrössert, so wird, selbst wenn
ge, eine Thonmasse herzustellen, welche beim Anheizen nicht schon
dies doch unfehlbar schon nach kurzem Betriebe geschehen. Viel-
ürden emaillirte Retorten dauerhaft sein. Die jetzige Bereitungs-
t überhaupt noch vieler Verbesserungen sehr bedürftig, sowohl was
e, Brennmaterialconsum, Abnutzung der Apparate als auch Be-
g der Arbeiter durch Dämpfe und Hitze angeht.

Holzkohle und Koks nicht aus reinem Kohlenstoff bestehen, sondern
en Aschenbestandtheilen namentlich Wasserstoff und Sauerstoff ent-
so entstehen noch andere Verbindungen, z. B. Schwefelwasserstoff,
nicht nur die Ausbeute an Schwefelkohlenstoff dadurch verringert,
selbst Schwefel enthält, sondern noch dadurch, dass er aus dem Kühl-
gesättigt mit Schwefelkohlendampf entweicht. Diese Gasmischung
st übelriechend und belästigend für die Arbeiter und die Nachbar-
Ausser Schwefelwasserstoff bilden sich noch andere flüchtige Körper,
che das für diesen Gesagte grösstentheils mit zutrifft. Ein Theil
ase löst sich in dem condensirten Schwefelkohlenstoff auf und ertheilt
en höchst widerwärtigen Geruch. Die Menge der Gase nimmt mit
halt der Kohlen an Wasserstoff und Sauerstoff und an Feuchtigkeit
es ist deshalb sehr vortheilhaft, die Kohle unmittelbar vor dem Ein-
die Retorte auszuglühen oder doch in vollkommen geschlossenen
erkalten zu lassen. Kurz zusammengefasst kommt es also bei der
g des Schwefelkohlenstoffs darauf an, eine dichte, also jetzt guss-
Retorte mit recht reiner möglichst kohlenstoffreicher Holzkohle, oder
öglichst gefüllt, recht gleichmässig bei mittlerer Rothglut zu erhalten
Dämpfe von trocknem Schwefel zu den Kohlen treten zu lassen und
tig die Rückstände der Kohle und des Schwefels aus dem Apparat zu
n.

r so gewonnene Schwefelkohlenstoff, sogenannter roher, findet als
keine Anwendung. Er enthält ausser 10 Proc. — oft noch mehr
n Schwefels Schwefelwasserstoff und jedenfalls noch mehrere Körper,
ungen von Kohlenstoff, Schwefel und Sauerstoff, welche verdienten
ntersucht zu werden. Ohne Annahme solcher Körper wäre die sehr
nde Gasentwickelung und der bis 25 Proc. betragende Verlust beim
en des rohen Produktes nicht zu erklären. Durch blosses Destilliren,
wenn man es 20 Mal wiederholt, erhält man kein reines Produkt.
er Bonière[1]) wirklich reinen Schwefelkohlenstoff oder doch solchen,
e Rückstand verdampft, nöthig hatte, construirte er einen Rectifications-
, in welchem der Schwefelkohlenstoffdampf nach einander Lösungen
hydrat und Eisenoxydul und Kupferoxydsalzen durchstreichen musste.

Jahresbericht 1860 p. 446.

Seifferth[1]) erreichte auf Kosten der Quantität ein sehr gutes Produkt, indem er den Schwefelkohlenstoffdampf durch einen Regen frischen kalten Wassers niederschlug. Deiss[2]) schlägt zu demselben Zwecke Natronhydrat, Chlorwasser und Chlorkalklösung vor. Sidot[3]) empfiehlt Schütteln des Einmal rectificirten Schwefelkohlenstoffs mit reinem Quecksilber. Sehr reinen Schwefelkohlenstoff erlangt man durch vielfach wiederholtes Abdestilliren von reinem Oel; so lange die Reinigung noch nicht vollständig ist, nimmt das Oel einen sehr widerwärtigen Geruch an und wird schwefelhaltig. Dadurch ist auch der Schwefelkohlenstoff in viel schlimmeren Ruf gekommen als er verdient. Reiner Schwefelkohlenstoff lässt sich aus dem Oel vollständig wieder austreiben.

Die Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffs, welche hauptsächlich bei seiner Anwendung in Betracht kommen, sind: sein Lösungsvermögen für Oele, Fette, Harze, Theer, Schwefel, Phosphor etc., seine Schwerlöslichkeit in Wasser (die von Sestini[4]) zu $^1/_{100}$ bestimmt worden ist, bisher für viel geringer gegolten hat), sein Volumgewicht (das grösser als das des Wassers), sein niedriger Siedepunkt (46° C.), das hohe Volumgewicht seines Dampfes (38 auf Wasserstoff bezogen), seine niedrige Entzündungstemperatur (die der Verf. 170° C. fand, wahrscheinlich unter gewissen Umständen noch niedriger liegt).

Die zum *Extrahiren mit Schwefelkohlenstoff* beschriebenen und patentirten *Apparate* lassen sich in zwei Klassen eintheilen:

α) mit dem Streben nach Einfachheit,

β) mit dem Streben nach Vollkommenheit gebaute.

Obgleich das Verfahren unter allen Umständen in den Hauptoperationen dasselbe ist: Verdrängen des Oeles durch Schwefelkohlenstoff bis zur Erschöpfung und Wiedergewinnung des Schwefelkohlenstoffs aus dem Oel sowohl als aus dem Rückstande des fettenthaltenden Rohmaterials durch Destillation, so unterscheiden sich auch die einfachen Apparate doch sehr erheblich von einander. Das Verdrängen des Oeles kann von unten nach oben geschehen (Deiss), oder umgekehrt von oben nach unten (Deprat); die Bewegung des Schwefelkohlenstoffs aus einem niederen Gefäss in ein höher stehendes kann durch directes Pumpen geschehen, wie bei Heyl, oder durch Heben des niederen Gefässes über das andere, wie zuerst bei Deiss, oder durch Wasserdruck, wie bei Löwenberg, oder durch Luftverdünnung, wie beim Verf., oder auch durch Condensiren in dem höchsten Gefässe, so dass er als Flüssigkeit nur abwärts zu gehen hat, eine Einrichtung, welche ebenfalls beim Verf. getroffen ist. Das Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs aus dem extrahirten Rückstande kann geschehen mit Wasserdampf von oben oder von unten, mit heisser Luft oder auch mit einem Gemisch von Wasserdampf und Luft. Mit kochendem Wasser, wie Manche versucht haben, ist es ganz

---

1) Jahresbericht 1858 p. 138.
2) Jahresbericht 1861 p. 162.
3) Jahresbericht 1870 p. 171.
4) Jahresbericht 1872 p. 254.

ch, trotz der grossen Temperaturdifferenz zwischen den Siedepunkten
wefelkohlenstoffs und des Wassers. Das Abdestilliren des Schwefel-
offs aus der Oellösung geschieht ohne Ausnahme zuerst mit indirectem
d. h. durch doppelten Boden oder Schlange, zuletzt mit directem
Der Versuch Lunge's[1]), den Schwefelkohlenstoff dampfförmig
zu extrahirende Substanz einzubringen, hat zu keinen Ergebnissen
der von ihm vorgeschlagene Apparat sei, wie der Verf. meint, nicht
ar, und trotzdem sei derselbe der Einzige, welcher in Preussen
rhalten hat. Der Apparat von Löwenberg[2]) ist in hohem Grade
rt.

Jahre 1862 begann der Verf. die Extraktion, zuerst von fettigen
fällen. Er legte den Hauptwerth auf rationelle Arbeit und trachtete
chdem er das Ziel mit complicirten Apparaten erreicht hatte, nach
chung desselben. Die Schwierigkeit der Extraktion besteht haupt-
darin, den Schwefelkohlenstoff, welcher die Abfälle benetzt, wenn
entfernt ist, wiederzugewinnen, ohne die Wolle zu gefährden. Heisse
Luft macht die Wolle hart und spröde, Dampf verfilzt, aber heisse
enn sie feucht ist, schadet der Wolle, namentlich gefärbter, nicht.
f. wandte deshalb eine Mischung von Dampf und Luft an, wodurch
befriedigendes Resultat erzielt wurde. Natürlich liess er Dampf
t am oberen Ende des Kessels in die Wolle eintreten, so dass der
h schwere Schwefelkohlenstoff nach unten zur Kühlung entweichen
und ein Extraktionsgefäss von ca. 1 Meter Höhe in 30 Minuten von
lkohlenstoff befreit war. Ausserdem ist es dem Verf. gelungen, das
en insofern zu verbessern, dass gar keine mit Schwefelkohlenstoff
Luft mehr entweicht, so dass der Verbrauch von Schwefelkohlenstoff
geringer ist (auf 100 Kilogrm. Wollabfälle 0,25 Kilogrm.). Dieses
en, den Schwefelkohlenstoff aus der Wolle wiederzugewinnen, hat er
anderen Fabriken mit Vortheil eingeführt. Mit denselben Apparaten
. Putzlappen, Raps und Palmkerne extrahirt, versuchweise auch rohe
Garn, Ricinussamen, Cocosnüsse, Knochen und noch andere Sub-
Die geringsten Schwierigkeiten bieten die Wollabfälle, und sie
ch am gewinnbringendsten, genügendes Quantum zur vollen Be-
ung der Fabrik vorausgesetzt. Bei der sonst üblichen Art, die
Wollabfälle und Putzlappen zu reinigen, wonach sie mit Seife, oder
ler Ammoniak, oder Walkerde gewaschen werden, geht der gesammte
alt, welcher 25—50 Proc. beträgt, verloren und die sehr unreinen
asser verderben die Bäche und Flüsse; es wäre also auch im Interesse
giene, wenn die Extraktion allgemein eingeführt würde.

das Jahr 1863 fallen ausserdem die Apparate von Bonière[3]) zur
on von Olivenpresslingen, der oben erwähnte Apparat von Lunge,
icht über Heyl's[4]) Extraktion von Rüböl in Stargard und der

---

[1]) Jahresbericht 1863 p. 555.
[2]) Jahresbericht 1862 p. 519.
[3]) Jahresbericht 1863 p. 562.
[4]) Jahresbericht 1864 p. 487.

Bericht Payen's[1]) über den Apparat von Moison. Der Apparat von Moison erscheint als eine Nachbildung eines solchen von Deiss. Ein einziges Extraktionsgefäss extrahirt von unten nach oben, Abtreiben des in der Wolle hängenden Schwefelkohlenstoffs mit warmer Luft. Die so behandelte Wolle wurde aber hart und gelb. Daran ist indessen der Schwefelkohlenstoff nur zum Theil schuldig, denn Schafwolle wird auch ohne Gegenwart von Schwefelkohlenstoff vollständig verdorben, wenn sie stundenlang heisser trockner Luft — Moison wandte sie von 70—80° C. an — ausgesetzt wird. Auch auf andere Körper, welche solche Procedur ertragen können, ist das Verfahren wohl eher anwendbar, aber immer sehr kostspielig, da man wegen der geringen Volumwärme der Luft sehr grosse Mengen derselben anwenden muss. Steigert man die Temperatur der Luft über 100°, so ist die Sache sehr feuergefährlich. Obgleich nach des Verf.'s Versuchen die Entzündungstemperatur des Schwefelkohlenstoffdampfes in Glasgefässen bei 170° C. liegt, so erfolgte doch bei gänzlicher Abwesenheit von Feuchtigkeit in den so hoch erwärmten Körpern Selbstentzündung, als er im Grossen versuchte, eine Art Palmkerne, welche nach dem gewöhnlichen Verfahren nicht extrahirt werden konnten, nach diesem Verfahren von Moison zu behandeln. In Deutschland hat in den letzten zehn Jahren Heyl in Berlin sich am meisten um die Verbreitung der Extraktion mit Schwefelkohlenstoff bemüht, ausser seiner eigenen Fabrik in Berlin hat er noch vier Fabriken auswärts eingerichtet, welche von Anderen betrieben werden. In Deutschland wurde der Schwefelkohlenstoff früher vorzugsweise zur Extraktion des Rapses benutzt. Seit 1868 hat sich der Verf. mit Versuchen im Grossen beschäftigt, die Pressrückstände von Oelfabriken, welche Palmenkerne verarbeiten, zu extrahiren. Diese Rückstände enthalten noch 25 Proc. Oel, so dass diese Fabrikation eine lohnende zu werden versprach. Gleich beim Beginn der Arbeit stellte sich heraus, dass der grösste Werth auf die Art der Zerkleinerung zu legen ist. Die Früchte dürfen nicht, wie das zum Pressen am vortheilhaftesten ist, in einen mehlartigen Zustand gebracht werden, sondern am besten in einen wolligen, so dass die ursprüngliche Structur möglichst zerstört, aber der Zusammenhang der Theile nicht ganz aufgehoben ist, damit sowohl der Schwefelkohlenstoff als auch der Dampf überall durchdringen kann. Mehl lässt wohl den Schwefelkohlenstoff durch, aber nachher keinen Dampf. Bei Raps, Rübsen und dergleichen kleinen Samen gelingt das durch einfaches Passiren durch eine Quetsche, wie sie in jeder Oelmühle vorhanden ist, bei Palmkernen stösst man indessen auf grössere Schwierigkeiten. Früher liess man die Kerne vier Zerkleinerungsmaschinen hinter einander durchlaufen: zuerst ein sehr grob geriffeltes Walzwerk, dann eine excentrische Mühle, dann noch zwei Paar Quetschwalzen, aber selbst das so mühevoll gewonnene Schrot ist nicht von der besten Beschaffenheit, es enthält einerseits zu viel Mehl, andererseits fast 10 Proc. Stückchen[2]), welche, da ihre Structur unverändert ist, das Fett nur schwierig

1) Payen, Annales du Conservatoire des arts et métiers III p. 55.

2) Diese Stückchen sind nach dem Ausziehen des Oefteren zum Verfälschen des Pfeffers benutzt worden, dessen Structur sie täuschend wiedergeben.

abgeben und deshalb ein langsames Extrahiren bedingen. Neuerdings erlangt Verf. ein ganz vorzügliches wolliges Schrot mit Hülfe von nur zwei Walzwerken, welche er jedoch zu diesem Zwecke besonders construirt hat, und mit denen er in 10 Stunden über 5000 Kilogrm. Kerne zerkleinert. Schliesslich sei es noch gestattet, die Extraktionsvorrichtungen etwas eingehender zu beschreiben, welche Verf. — in der Fabrik der Gebr. Braun, Moabit bei Berlin — anwendet, um in 12 Arbeitsstunden 5000 Kilogrm. Palmkerne zu extrahiren. Derselbe besteht aus: 1. einem liegenden cylindrischen Reservoir, welches das ganze in Arbeit befindliche Quantum Schwefelkohlenstoff, das höchstens 10,000 Kilogrm. beträgt, aufnehmen kann, 2. 3. 4. 5. vier Gefässen von ähnlicher Form und zusammen dem Inhalte des Reservoirs 1., 6. 7. zwei Destillirgefässe, jedes mit einer Kühlschlange, 8. einer Luftpumpe, 9. 10. 11. 12. 13. 14. sechs Extraktionsgefässe, aufrechtstehende Cylinder. Ein Gasometer ist nicht vorhanden.

Sämmtliche Gefässe sind von Eisenblech dicht genietet und luftdicht verschlossen. Die Extraktionsgefässe sind 1,1 Meter hoch, 0,7 Meter weit und fassen jedes 250 Kilogrm. gequetschte Saat in festgestampftem Zustande. Die Extraktionsgefässe werden, abweichend von denen in anderen Fabriken, in der Weise entleert, dass der untere Siebboden an einer daran befindlichen Stange mit Hülfe einer fahrbaren Winde mit dem ganzen Inhalte gehoben wird. Diese Entleerungsmethode ist weitaus die schnellste und bequemste, die Operation dauert nur zwei Minuten. Ausserdem sind die Extraktionsgefässe dadurch bemerkenswerth, dass der Deckel nur durch Eine Schraube aufgedrückt wird (und doch luftdicht schliesst), wodurch es möglich wird, in weniger als einer Minute den Deckel zu öffnen und zu schliessen.

Alle Gefässe sind durch Hähne und feste Röhren unter einander verbunden. Die Extraktionsgefässe und die Destillirgefässe und die Kühlschlangen stehen zu ebener Erde, drei der kleineren Reservoire liegen etwa 1 Meter tiefer, das vierte 8 Meter höher. Das grosse Reservoir liegt tiefer als die drei kleineren. Die Bewegung der Flüssigkeiten wird durch die Luftpumpe vermittelt, indem jedes Gefäss mit der Saug- und der Druckseite derselben verbunden werden kann. Der Gang der Arbeit ist nun folgender: Beim Beginn ist aller Schwefelkohlenstoff im grossen Reservoir (1). Nachdem die Extraktionsgefässe (9, 10, 11, 12, 13, 14) mit Saat gefüllt sind, wird die Luft aus dem hochliegenden Reservoir (2) in das grosse Reservoir (1) gepumpt, so dass bei geöffnetem Hahn sich das oben (2) mit Schwefelkohlenstoff füllt. Alsdann wird die Luft aus den ersten vier Extraktionsgefässen (9, 10, 11, 12) und dem ersten (3) der drei kleinen unteren Reservoire in das grosse (1) und das obere (2) gepumpt und man lässt den Schwefelkohlenstoff aus dem oberen (2) in das erste Extraktionsgefäss (9) am Boden eintreten und wenn es voll ist überfliessen nach dem Boden des zweiten (10), das zweite (10) überfliessen nach dem Boden des dritten (11), das dritte (11) überfliessen nach dem Boden des vierten (12) und das vierte (12) überfliessen nach dem ersten kleinen unteren Reservoir (3). Ehe dieses Ueberfliessen nach dem Reservoir (3) stattfindet, ist aber das obere kleine Reservoir (2) leer geworden und muss, wie beim Beginn der Arbeit, aus dem

grossen (1) gefüllt werden. Ist dieses geschehen, so lässt man den Schwefelkohlenstoff auf dem beschriebenen Wege weiter fliessen, bis eine aus dem ersten Extraktionsgefäss (9) oben genommene Probe Schwefelkohlenstoff ohne Rückstand verdampft. Alsdann unterbricht man den Zufluss des Schwefelkohlenstoffs zu 9 und den Abfluss von 12 nach 8 und stellt die Hähne so, dass der Schwefelkohlenstoff von 2 nach 10 unten, von 10 oben nach 11 unten, von 11 oben nach 12 unten, von 12 oben nach 13 unten und von 13 oben nach 3 fliesst. Zu gleicher Zeit wird das zweite kleinere untere Reservoir 4 und durch die eine Schlange das zweite Destillirgefäss 7 luftleer gemacht und mit einem unten an 9 angebrachten Hahne verbunden und ein oben an 9 befindlicher Dampfhahn langsam geöffnet. Der Dampf treibt den fast reinen Schwefelkohlenstoff vor sich her nach 6, wo er sich zuerst sammelt und durch den nachher immer wärmer kommenden Dampf destillirt und so nach 4 getrieben wird. In 40 Minuten ist bei der angegebenen Einrichtung jede Spur Schwefelkohlenstoff aus der Saat entfernt, so dass man beim Oeffnen von 9 nur den reinen Saatgeruch empfindet. Natürlicherweise werden vorher die Hähne geschlossen.

Noch ehe der Schwefelkohlenstoff aus 9 vollständig vertrieben ist, ist aus 10 das Oel extrahirt und die Hähne an 10 werden gestellt wie vorher an 9 und beide Extraktionsgefässe haben gleichzeitig Dampf und destilliren in denselben Kessel und dieselbe Schlange. Das wiederholt sich später fortwährend und so ist es möglich, in 12 Stunden 20—24 Extraktionsgefässe zu entleeren. Die concentrirte Oellösung, welche sich in 8 sammelt, wird durch Saugen und Drücken in das Destillirgefäss 6 gebracht und hier destillirt. Der Schwefelkohlenstoffdampf geht durch die Schlange nach 5, wo er natürlich flüssig anlangt. Von 5 lässt man ihn nach 1 fliessen. Den Schwefelkohlenstoff aus 3 lässt man ebenfalls nach dem tiefer liegenden 1 fliessen. Eine besondere Einrichtung, welche indessen ohne Zeichnung nicht verständlich sein würde, durch welche es ausgeführt wird, den in der Luft (welche man täglich mehrmals genöthigt ist aus dem Apparat zu entlassen) aufgelösten Schwefelkohlenstoff wieder zu gewinnen, macht auch einen Gasometer überflüssig und Verf. extrahirt seit 10 Jahren ohne schwefelkohlenstoffhaltige Luft aus dem Apparat zu lassen und seit 5 Jahren ohne Gasometer. Dadurch ist es ihm gelungen, den Verbrauch an Schwefelkohlenstoff auf $^3/_4$ Proc. vom gewonnenen Oel herunterzubringen.

Als nach Eröffnung der Petroleumquellen in Amerika das grosse Quantum der darin enthaltenen leichtflüssigen Bestandtheile eine Verwendung suchte, lag es nahe, dasselbe zum Extrahiren statt des Schwefelkohlenstoffs zu versuchen. Verf. hat selbst von 1864 bis 1866 mit solchen Körpern Wollabfälle extrahirt und dabei die Erfahrung gemacht, dass das Lösungsvermögen derselben für unverändertes Fett nicht nur sehr viel geringer ist, als das des Schwefelkohlenstoffs; sondern dass manche Arten Abfälle, namentlich solche, welche feucht gelegen hatten oder sehr alt waren, klebriges Fett enthielten, die aber mit Schwefelkohlenstoff noch recht gut zu extrahiren waren, sich nicht bearbeiten liessen. Der Verf. ist deshalb wieder zum Schwefelkohlenstoff zurückgekehrt.

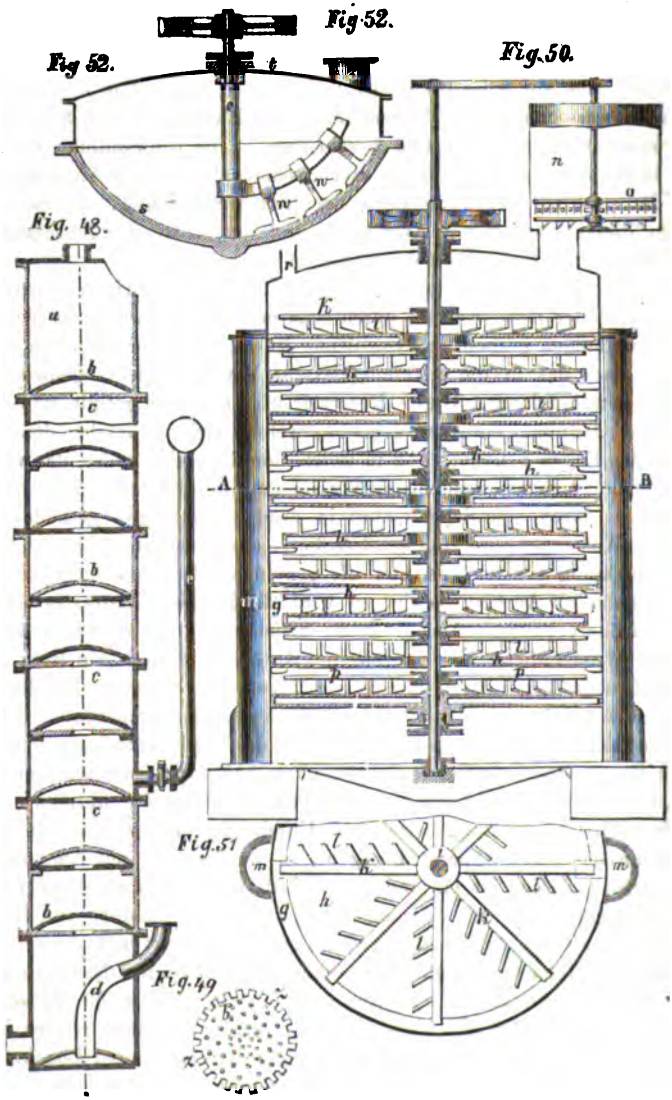
Sodafabrikation.

. List[1]) (in Hagen) giebt eine ausführliche Schilderung mmoniakverfahrens. E. Solvay hat sich zwei Mal ein Patent Verfahren geben lassen. In der Specification von 1863 sind sämmt- ıbei verwendete Apparate beschrieben; 1872 ist nur eine verbesserte tung des zur Absorption der Kohlensäure dienenden Apparates und Entwässerung, resp. Umwandlung des Bicarbonates in Soda dienen- rrichtungen patentirt und beschrieben. Die Umwandlung des Koch- in Bicarbonat geschieht in drei zusammenhängenden Apparaten, von der erste zur Bereitung der concentrirten Salzlösung, der zweite zum n dieser Lösung mit Ammoniak und der dritte zur Zersetzung der iakalischen Flüssigkeit durch Kohlensäure dient.

ie Bereitung der Salzlösung geschieht in einem niedrigen Reservoir aus Stein oder Holz, welches durch senkrechte Scheidewände in sechs oder btheilungen getheilt ist, von denen jede mit der benachbarten so com- t, dass das in die erste eingelassene Wasser in Schlangenwindungen lie letzte gelangt. Dieses Reservoir wird mit Salz gefüllt, und Wasser eine Oeffnung eintreten gelassen, welche sich dicht über dem Boden r der Ecken befindet, und in welche ein Rohr einmündet, das von dem eines danebenstehenden, mit Wasser gefüllten Kastens kommt. Dieser nfalls durch eine Scheidewand in zwei Abtheilungen getheilt; in die lem Auslaugebassin zugewendete fliesst aus einem mit Hahn versehenen beständig Wasser; da nun die Scheidewand nicht höher ist als die ewände im Auslaugebassin, so wird die Flüssigkeit stets in beiden in r Höhe erhalten. Das über die Scheidewand im Wasserkasten über- de Wasser fliesst aus der zweiten Abtheilung durch ein Rohr wieder ıuf dem Wege durch die verschiedenen Abtheilungen des Auslauge- verwandelt sich das Wasser in eine gesättigte Salzsoole. Da eine etwas zu stark ist, so lässt man in die letzte Abtheilung einen con- Wasserstrahl einfliessen, der sie von 25° des Aräometers auf 23 bis ingt. Die letzte Abtheilung ist geräumiger als die übrigen und ent- ıe Filtrirvorrichtung, welche die Unreinigkeiten der Salzsoole zurück- venn sie in den Apparat übergeht, in welchem sie mit Ammoniak ge- wird. Dieser ist ein mehr hohes als weites (cylindrisches?) Gefäss zinntem Eisenblech oder aus Blei mit einer Bekleidung von Holz; es iefer, als das Auflösungsbassin, und communicirt mit dessen letzter lung mittelst eines Rohres, welches von dem Boden des einen zu dem des anderen führt. Hierdurch ist bewirkt, dass die Niveaus der keiten in beiden sich nach dem Gesetze der communicirenden Röhren müssen. Das zweite Gefäss hat einen durchlöcherten Boden, unter- essen das Ammoniakgas einströmt, welches nun, durch die Löcher in

) K. List, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1874 XVIII p. 93; Journ. CCXII p. 507; Polyt. Centralbl. 1874 p. 707; Bullet. de la soc. XII Nr. 6 et 7 p. 320.

viele einzelne Blasen zertheilt, leicht von der Salzsoole absorbirt wird. Hiermit nimmt die Flüssigkeit bedeutend an Volumen zu, während ihre Dichtig-



keit von 23—24° bis auf 13—16° abnimmt; da nun nach dem Gesetz der communicirenden Gefässe in demselben Verhältniss das Niveau steigt, so

bietet dieses Verhalten ein einfaches Mittel dar, um den Gang so zu reguliren, dass auch aus dem zweiten Apparate nur eine mit Ammoniak hinreichend gesättigte Flüssigkeit austreten kann. Es ist hierbei nur erforderlich, ein seitliches Ausflussrohr in der Höhe anzubringen, bis zu welcher die Flüssigkeit steigt, wenn ihre Dichtigkeit bis zu 16° abgenommen hat. Diese Anwendung der verschiedenen Dichtigkeiten zur Selbstregulirung nimmt Solvay ausdrücklich als seine Erfindung in Anspruch. Da bei der Absorption des Ammoniakgases eine bedeutende Erwärmung eintritt, so geht die gesättigte Lösung zunächst in ein Kühlgefäss, um durch kaltes Wasser, welches durch ein Schlangenrohr fliesst, abgekühlt zu werden, dann aber in den *„Absorber"*, in welchem die Zersetzung durch Kohlensäuregas stattfindet, welches man auf beliebige Weise, durch Brennen von Kalk oder durch Zersetzen kohlensaurer Salze mittelst Salzsäure, ersetzen kann.

Als Absorber wendet Solvay gegenwärtig einen Cylinder von 10 bis 16 Millim. Höhe und geringer Weite an, wie er durch Fig. 48 im Verticaldurchschnitt dargestellt ist. In diesem Cylinder *a* liegt eine Anzahl fein durchlöcherter Platten, *b, b* von der Gestalt eines Kugelsegmentes — in Fig. 49 ist eine solche Platte in der Ansicht von oben dargestellt — und ebenfalls eine Anzahl von Platten *c, c* mit einem oder nur wenigen Löchern, die nur eben dem Gase und der gesättigten Lösung den Durchgang gestatten, ohne dass sich die frisch eintretende Flüssigkeit mit der am Boden befindlichen, nahezu gesättigten vermischen kann. Am Rande der durchlöcherten Platten werden zweckmässig Zähne *z* ausgeschnitten, damit die Flüssigkeit und das Gas durch die Lücken passiren können, wenn sich die Löcher zum Theil verstopft haben. Dieser Absorber wird immer mit Flüssigkeit beinahe angefüllt erhalten, während Kohlensäure mittelst einer Compressionspumpe unten durch das Rohr *d* hineingetrieben wird. Hierdurch wird das Gas nicht nur in sehr innige Berührung mit einer sich ihm entgegen bewegenden Flüssigkeit gebracht, sondern verrichtet auch, indem es expandirt, eine bedeutende mechanische Kraft und nimmt hierbei eine so grosse Menge von Wärme in Anspruch, dass eine Erhitzung der Flüssigkeit verhindert wird, wie sie sonst durch die Absorption der Kohlensäure durch das Ammoniak hervorgebracht würde, und welche nach Solvay's Erfahrung nur schwer auf andere Weise vermieden werden kann. Die Flüssigkeit tritt in ungefähr halber Höhe des Cylinders durch ein Rohr *e* ein, in welches sie aus einem Troge *f* einfliesst, so dass ihr Niveau immer in gleicher Höhe, etwa 3 Meter unter dem oberen Ende des Cylinders, erhalten wird. Der Trog ist geschlossen und steht mit dem oberen Ende des Cylinders durch ein Rohr in Verbindung, welches in beiden gleichen Druck erhält (in der Zeichnung nicht angegeben). Derselbe Trog kann mehrere Absorber speisen. Auf diese Weise wird nur in der oberen Hälfte die Flüssigkeit erneuert; sie sinkt nur sehr langsam nieder und ist, da sie bald mit Kohlensäure gesättigt ist, geeignet, alles Ammoniakgas aufzunehmen, welches das Gas aus dem unteren Theile des Absorbers mit fortreissen könnte. Die Absorber müssen so hoch sein, dass wenigstens die Hälfte der unten eintretenden Kohlensäure absorbirt, und zugleich alles in der Flüssigkeit enthaltene Ammoniak in Bicar-

bonat übergeführt wird. Eine Höhe von 11—16 Meter, wobei das Gas mit einem Druck von $1^1/_2$—2 Atmosphären eingetrieben werden muss, giebt die besten Resultate. Zweckmässig ist es, das Gas nicht als continuirlichen Strom eintreten zu lassen, weil die unregelmässige Bewegung verhindert, dass sich das ausgeschiedene Bicarbonat an irgend einer Stelle absetzt. Dennoch werden sich die kleinen Löcher der Platten von Zeit zu Zeit durch eine harte Kruste verstopfen; alsdann wird der Absorber entleert, mit Wasser gefüllt, Dampf eingeleitet, und, wenn die Krusten vollständig gelöst sind, die Lösung heraus gelassen; der Absorber wird dann mit Flüssigkeit aus einem anderen Absorber gefüllt, und mit dieser weiter gearbeitet.

Die mit Kohlensäure gesättigte Flüssigkeit lässt man am besten portionenweise alle 30 Minuten auslaufen; das darin suspendirte Bicarbonat wird am zweckmässigsten auf einem Vacuumfilter gesammelt und mit einer sehr geringen Menge kalten Wassers gewaschen. Zugleich kann es hier schon den zum Verkauf erforderlichen Grad von Trockenheit erhalten, indem Luft oder ein anderes Gas von etwa 50° C. hindurch geleitet wird. Auch in einfach-kohlensaures Natron kann es in den Vacuumfiltern verwandelt werden dadurch, dass überhitzter Dampf oder die Gase aus den Kalköfen hindurch geleitet werden; doch ist sowohl für das Trocknen als für die Umwandlung in Soda der folgende Apparat vorzuziehen.

In einem verticalen Cylinder *g*, welcher durch Fig. 50 im Verticaldurchschnitt und durch Fig. 51 im Horizontaldurchschnitt nach der Linie *AB* von Fig. 50 dargestellt ist, befinden sich in passender Entfernung über einander eine Anzahl runder Platten *h* mit Oeffnungen am Umfange und in der Mitte. Eine verticale Welle *i* geht durch den Deckel und Boden des Cylinders und trägt Arme *k*, *k* mit Schabmessern *l*, *l*, welche die auf den Platten liegende Masse abwechselnd nach der Peripherie der einen und nach der Mitte der folgenden Platte fortschieben, so dass sie allmälig von der obersten Platte bis auf den Boden des Cylinders gelangt. Die Platten selbst sind hohl und werden durch Einlassen von Dampf oder heissen Gasen von irgend welcher Abstammung aus dem Rohre *m*, *m* erhitzt. Das Bicarbonat wird mittelst eines Apparates *n* aufgegeben, welcher dem Rumpfe einer Mahlmühle ähnlich ist, und dessen Arme *o* sich langsam bewegen; er wird immer angefüllt erhalten, damit hier die Kohlensäure nicht entweicht. Die getrocknete Masse kommt am Boden des Cylinders bei *p* im fein gemahlenen Zustande zum Verpacken fertig heraus. Die beim Trocknen ausgetriebenen Gase treten durch ein Rohr *r* im Deckel heraus.

Wenn man keine hohlen Platten anwenden will, so kann auch das heisse Gas direct durch den Cylinder geleitet werden.

Ein anderer für die Bereitung von Soda anwendbarer Trockenapparat besteht aus einem eisernen Kessel *s*, Fig. 52, der mit einem Deckel verschlossen ist, durch welchen in einer Stopfbüchse eine verticale Welle geht. Letztere trägt unten Arme mit Schabmessern, durch welche das eingeführte Bicarbonat umgerührt wird, während der Kessel durch ein darunter befindliches Feuer bis auf die erforderliche Temperatur erhitzt wird.

Das in einem dieser beiden Apparate ausgetriebene Gas wird durch eine

Luftpumpe in einen Waschapparat gebracht, worin alles darin enthaltene Ammoniak zurückgehalten wird; wenn Soda erzeugt wurde, so wird die ausgetriebene Kohlensäure wieder den Absorbern zugeführt.

Es bleibt nun nur noch die Darstellung der Wiedergewinnung des Ammoniaks aus dem in den Absorbern entstandenen Salmiak übrig. Da das Kochsalz in den Absorbern nach Solvay vollständig zersetzt wird, so ist die von dem Bicarbonat abgelaufene Flüssigkeit im Wesentlichen nur eine Lösung von Salmiak, welche etwas freie Kohlensäure enthält (und so viel doppelt-kohlensaures Natron, als unter den Umständen löslich ist! L.); sie braucht also zur Ammoniakentwickelung nur durch Kalk zersetzt zu werden. Für diesen Zweck hat Solvay in seinem ersten Patente einen eigenthümlichen Apparat beschrieben, der aus einem langen eisernen Cylinder, ähnlich einem Dampfkessel, besteht, dessen eines Ende von kochendem Wasser erhitzt wird; in der Mitte wird fein zermahlener Kalk durch eine mechanische Vorrichtung eingestreut und entwickelt aus dem Salmiak Ammoniakgas, welches dann an dem anderen Ende durch dasselbe umgebendes kaltes Wasser abgekühlt und von einem grossen Theil des Wasserdampfes befreit wird, um endlich aus einem Rohre zu entweichen, welches in den Apparat führt, worin es von der Salzsoole absorbirt wird. In dem neuen Patente von 1872 findet sich nur die Angabe, dass Solvay zur Wiedergewinnung des Ammoniaks aus der von dem Bicarbonat getrennten Flüssigkeit sich „der gewöhnlichen bekannten Methoden" bedient, aber an Orten, wo Salzsäure einen hohen Preis hat, hierzu Magnesia oder basisches Chlormagnesium[1]) benutzt. Die nach der Ammoniakentwickelung zurückbleibende Lösung von Chlormagnesium wird zur Trockne eingedampft, und der Rückstand in Wasserdampf erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht; letztere wird condensirt oder direct zur Chlorbereitung verwendet. Hierbei bleibt Magnesia zurück, welche von Neuem ausgewaschen wird und dann zur Zersetzung der Salmiaklösung dient u. s. w. Hierbei wird auch das der Zersetzung etwa entgangene Kochsalz wieder nutzbar gemacht.

In solcher Weise hat Solvay bei seinem Verfahren den Vorzug einer directen Umwandlung des Chlornatriums in kohlensaures Natron mit den Vortheilen eines fortwährenden Kreislaufes der angewendeten Materialien vereinigt und sowohl die Einwirkung der Gase und Flüssigkeiten auf einander durch Entgegenbewegung und Vermehrung des Druckes benutzt, als auch eine Selbstregulirung des richtigen Niveaus der Flüssigkeiten zu erreichen gewusst.

Dem in dem Vorhergehenden über das Solvay'sche Verfahren Mitgetheilten kann der Verf. nur noch Weniges über die *Ausführung des Ammoniakverfahrens in Deutschland* hinzufügen. Die Erfolge, welche dasselbe bei uns gehabt hat, hüllen sich in ein tiefes Geheimniss, und die Schweigsamkeit Derer, welche darüber berichten könnten, ist in diesem Falle nur zu berechtigt, da sie in unseren Patentverhältnissen begründet ist. Allgemein bekannt geworden sind nur die Angaben, welche von M. Honigmann in

1) Vergl. Jahresbericht 1873 p. 256.

Aachen, der gegenwärtig in Verbindung mit M. Gerstenhöfer die Einführung des Ammoniakverfahrens zu seinem Berufe gemacht, über die bei der Einrichtung desselben nöthigen Mengen der Rohmaterialien gemacht sind)[1]. In einer Annonce hat Honigmann angegeben, dass die Anlagekosten einer Fabrik, welche täglich 100 Ctr. calcinirter Soda von 90 Proc. liefert, 30,000 Thlr. betragen, und dass zu 100 Ctr. Soda 200 Ctr. Steinsalz, 200 Ctr. Kohle, 150 Ctr. Kalkstein, 10 Ctr. Schwefelsäure von 50° B. und 5 Ctr. Salmiak erforderlich sind. Hierbei musste auffallen, dass die Menge des Steinsalzes etwa doppelt so gross angegeben ist, als nöthig wäre, wenn es vollständig in kohlensaures Salz umgewandelt würde, wie Solvay angiebt; denn der Theorie nach sind ja zur Darstellung von 106 Theilen reinem kohlensauren Natron 117 Theile Chlornatrium erforderlich. Man wird hierdurch daran erinnert, dass Heeren bei seinen Versuchen über das in Rede stehende Verfahren [2]) gefunden hat, dass weniger als die Hälfte des Kochsalzes zersetzt wurde, wenn er nicht einen Ueberschuss von Ammoniak anwendete, dessen Wiederverwerthung aber zu schwierig sei, um nicht leicht beträchtliche Verluste zu verursachen. Es hätte aus diesem Umstande gegeschlossen werden können, dass das Verfahren Honigmann's von dem Solvay'schen wesentlich abweiche; Honigmann hat dem Verf. aber als Grund angegeben, dass mit dem Natronbicarbonat zugleich doppeltkohlensaures Ammoniak niederfalle. Wenn eine gesättigte Kochsalzlösung mit der äquivalenten Menge kohlensauren Ammoniaks oder auch Ammoniak versetzt, und Kohlensäure hindurchgeleitet werde, so bestehe die sich ausscheidende feste Masse aus

Natronbicarbonat . . .	94 Proc.
Ammoniumbicarbonat . .	6 „

und die Flüssigkeit enthalte ungefähr

Ammoniumbicarbonat . .	4 Proc.
Chlorammonium . . .	20 „
Chlornatrium	12 „

Es werde um so mehr Ammoniumbicarbonat ausgefällt je weniger Kochsalz vorhanden sei. Wenn etwas mehr als 1 Aequivalent genommen werde, so sei das Bicarbonat nach dem Trocknen fast frei von Ammoniak. Für praktisch zweckmässig erklärt er die $1^1/_2$fache Menge Kochsalz. — Die in der erwähnten Annonce angegebenen Zahlen seien jedoch nicht als für die Calculation maassgebend anzusehen, sondern bedeutend zu hoch gegriffen, weil Honigmann „die Garantie der Einhaltung derselben mit den gelieferten Apparaten und sofort nach Inbetriebnahme übernehmen. Die Zahlen, welche als den bisherigen Erfahrungen entprechend angegeben sind, stellt der Verf. im Folgenden unter III. mit den Angaben der Annoncen in der Kölnischen und Strassburger Zeitung, (I) und den in einer im „Kladdera-

1) Ueber die Einrichtung selbst hat der Verf. nur erfahren können, dass zur Absorption der Kohlensäure keine hohen Flüssigkeitssäulen, wie in Solvay's Absorbern, angewendet werden.

2) Jahresbericht 1858 p. 98.

veröffentlichten (II) zusammen. Es werden verlangt für die Pro-
von 100 Ctr. Soda:

	I. bei 90 Proc. Na_2CO_3	II. bei 95 Proc. Na_2CO_3	III. bei 98 Proc. Na_2CO_3
Steinsalz	200	190	175
Steinkohle	200	175	150
Kalkstein	150	140	130
Schwefelsäure von 50° B.	10	8	6
Salmiak	5	4	3

e für den Salmiakverbrauch berechnete Menge soll dazu dienen, den
eidlichen Verlust an Ammoniak zu decken. Die Schwefelsäure wird
et, um den Ammoniakgehalt der Feuerungsgase zurückzuhalten,
mit der Ammoniaklösung in Berührung gewesen sind.

us obigen Zahlenreihen geht unzweifelhaft hervor, dass das angewendete
en sich noch in einer Entwickelungsperiode befindet. Jedenfalls sind
ese Zahlen wohl geeignet, das Interesse der Sodafabrikanten für das
iakverfahren rege zu erhalten; berechnen sich doch nach der Co-
II, mit Berücksichtigung der Verzinsung des Anlagecapitals und der
für Instandhaltung und Arbeitslohn, die Produktionskosten für den
Soda zu nur 9 Mark, gegenüber dem gegenwärtigen Verkaufspreise
inirten Soda von 18—21 Mark. Da aus diesem Grunde die Ein-
g nach Honigmann an mehreren Orten theils in Betrieb gesetzt
ils in Vorbereitung sich befindet, so ist zu erwarten, dass sich bald
immteres Urtheil über dieselbe herausbilden wird. Es sei hier nur
merkt, dass sie schon seit längerer Zeit zu Nagy-Bocsko in der
oz mit gutem Erfolge in Betrieb sein soll (jedoch nach der von M.
enhöfer'schen Einrichtung. R. Wr.) [1]).

e enthusiastische Begrüssung, welche die Erfolge des Ammoniak-
ens auf der Wiener Ausstellung fanden, hat übrigens in den in-

---

Auf eine Anfrage von mir über den gegenwärtigen Stand des Am-
kverfahrens in Deutschland (D. Industriezeit. 1874 Nr. 42 p. 418) ist
m Fachmanne (D. Industriezeit. 1874 Nr. 43 p. 429) folgende Antwort er-
Das Ammoniakverfahren hat in Deutschland bisher noch nicht Wurzel ge-
l die deutschen Sodafabrikanten, ebenso wie die englischen, verhalten sich
asselbe ziemlich abgeneigt. Die Produktion im deutschen Reiche an soge-
Ammoniaksoda ist fast Null. Es mögen in Deutschland etwa fünf — und
amtlich neu gegründete — Fabriken sein, die sich auf das Verfahren ein-
oder eingerichtet haben; nämlich Honigmann in Aachen, Schalke bei
rchen, Wyhlen in Baden, Nürnberger Sodafabrik und Soolbad Salzungen.
chalker Fabrik hat das qu. Verfahren mit den Apparaten, wie sie daselbst
ndung gekommen sind, völligen Schiffbruch erlitten und es wird nicht mehr
gearbeitet. Von den übrigen Fabriken ist vielleicht erst die in Wyhlen in
und es wird schwer sein, aus derselben Zuverlässiges zu erfahren, da die
hr geheim gehalten wird. Es scheint, als ob Diejenigen, welche sich in
and dieses Verfahrens bemächtigt haben, verlockt durch die Resultate von
in Couillet bei Charleroi, sich durchweg die Sache leichter dachten, als
nd leichter machten, als sie genommen werden muss. So sollten in Schalke
100 Ctr. producirt werden; man erhielt aber nur 25 Ctr." R. Wr.

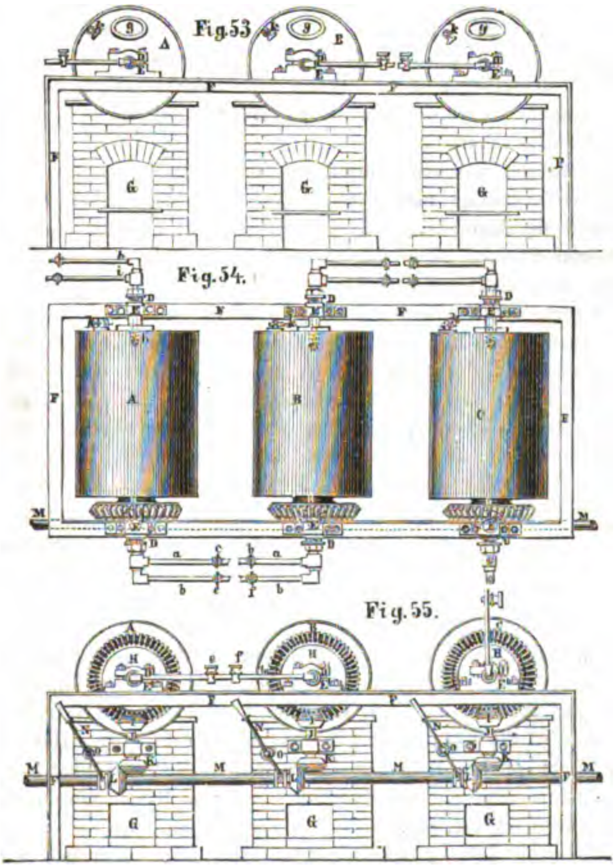
dustriellen Kreisen keinen vollen Widerhall gefunden. Der Stimmung der Sodafabrikanten Englands hat G. Lunge Ausdruck in einer Rede gegeben, welche er als Präsident der Chemischen Gesellschaft von Newcastle on Tyne bei Jahresanfang gehalten hat, indem er äusserte, dass die internationale Jury in Wien wohl „zu sanguinisch“ glaube, dass das Ammoniakverfahren wahrscheinlich die Methode Leblanc's verdrängen werde. Da ebendort ausgesprochen ist, dass jetzt erst eine einzige Firma den Sodaprocess in Betrieb habe oder wenigstens vorbereite, so muss es dieselbe sein, von welcher der Verf. erfahren hat, dass dort die Einübung der Arbeiter auf die ungewohnte systematische Behandlung der Flüssigkeiten, sowie die Arbeit mit den Compressionspumpen die grössten Schwierigkeiten verursacht hat. Auch unter den deutschen Sodafabrikanten scheint die Ansicht vorzuherrschen, dass für das Ammoniakverfahren nur *dort* die Aussichten günstig sind, wo die Verhältnisse der Ausführung der Leblanc'schen Methode Schwierigkeiten bereiten, und dagegen für das Ammoniakverfahren besonders günstige Umstände vorliegen. Zu letzteren gehört vor Allem das Vorhandensein einer besonders billigen gesättigten Salzsoole, also namentlich einer gesättigten natürlichen Soolquelle. Eine solche hat in Northwich die Veranlassung zu der Errichtung einer Fabrik nach Solvay's Patent gegeben. In Deutschland würden aus diesem Grunde sich hierzu vor Allem die Soolen aus den Soolwerken des Salzkammerguts und Berchtesgadens empfehlen, sowie auch die weniger bekannte Soolquelle bei Göttingen. Auch an Kalkstein ist an diesen Localitäten kein Mangel. Schliesslich muss noch hervorgehoben werden, dass eine grössere Verbreitung des Ammoniakprocesses eine Steigerung des Preises des Salmiaks zur natürlichen Folge haben würde, für welche keineswegs eine grössere Produktion von Salmiak das Gegengewicht bilden würde, da ja schon jetzt durch die Fabrikation von Düngemitteln und die Verwendung des Salmiakgeistes in den Eismaschinen die Quellen für Ammoniakverbindungen in grösserem Maasse als zu früheren Zeiten in Anspruch genommen werden.

James Young[1]) in Kelly in Schottland liess sich einen **Apparat für den Ammoniaksodaprocess** (für Bayern) patentiren. Dieser Apparat ist durch Fig. 53 und 55 in der Ansicht von zwei einander gegenüberliegenden Seiten und durch Fig. 54 im Grundriss dargestellt.

Er besteht aus drei cylindrischen, luftdichten, eisernen Gefässen *A*, *B* und *C*, von welchen ein jedes von Zapfen *D* getragen wird, so zwar, dass dieselben sich in Lagern *E* drehen, welche auf dem Gestell *F* befestigt sind. Unter jedem Gefässe befindet sich eine Feuerstelle *G*, und an dem einen Ende eines jeden Gefässes ist ein konisches Rad *H* angebracht. Die Räder *H* greifen in ein Getriebe *I* auf kurzen verticalen Wellen *J*, von welchen eine jede am unteren Ende mit einem anderen konischen Getriebe *K* versehen ist. Diese Räder *K* greifen in ähnliche konische Räder *L* auf der horizontalen Welle *M*. Die Getriebe *L* sind mit Hebeln *N*, auf Drehpunkten *o* be-

1) James Young, Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1873 p. 284; Polyt. Centralbl. 1874 p. 779.

versehen, mit deren Hülfe sie aus- und eingerückt werden. Vermöge
nordnung müssen, wenn der Welle M eine rotirende Bewegung mit-
wird, auch diejenigen von den Gefässen A, B und C, welche ein-
sind, rotiren. Bei Anwendung dieses Apparates ist es vortheilhaft,
zwei der Gefässe A, B, C mit einander mittelst der Röhren communi-
velche durch die hohlen Zapfen E von irgend einem der Gefässe zu



nderen gehen. Hier wird angenommen, dass die Gefässe A und B
die Röhren a und b, welche mit Stellhähnen c, d, e und f versehen
nit einander in Verbindung stehen. Beim Beginn der Operation wird
ür g am Ende des Gefässes entfernt, und ein Quantum Salz und
oder Salzlösung im Verhältniss von 100 Gewichtstheilen Salz zu
ewichtstheilen Wasser durch die Oeffnung eingelassen, welche dann

durch Wiedereinsetzen der Thüre *g* wieder luftdicht geschlossen wird. Das Flüssigkeitsquantum muss ein solches sein, dass seine Oberfläche sich gut unter den Enden der Röhren *h* und *i* befindet, welche innerhalb des Gefässes *A* aufwärts gedreht sind. Das Rohr *h* ist in Verbindung mit einem Ammoniak-Destillirapparat, und es wird nun durch dasselbe Ammoniak im Verhältniss von 35 Gewichtstheilen NH_3 zu 100 Gewichtstheilen Salz in das Gefäss *A* geleitet. Sodann wird ein Strom Kohlensäuregas, durch Erhitzen von doppelt-kohlensaurem Natron oder auch aus kohlensaurem Kalk, den man in einer Retorte mit durchgehendem Dampf erhitzt, gewonnen, eingelassen. Dies geschieht durch das Rohr *i*, welches durch das Rohr *h* hindurchgeht und oberhalb desselben endigt. Wenn doppelt-kohlensaures Natron anfängt niedergeschlagen zu werden, wird das Gefäss auf einer Temperatur von 120° F. (50° C.) erhalten.

Während der beschriebenen Operationen lässt man das Gefäss *A* rotiren, so dass beständig neue Flächen der Salzlösung der Wirkung des Ammoniaks und der Kohlensäure ausgesetzt werden. Durch Anbringung von durchlöcherten Platten oder auch einer Reihe von Armen innerhalb des Gefässes kann man die Berührung noch vermehren. Das Einleiten der Kohlensäure wird fortgesetzt, bis die Absorption aufhört, und es ist nothwendig, dass eine oder beide Röhren *a*, *b*, welche das Gefäss *A* mit dem Gefäss *B* verbinden, während der ganzen Zeit, in welcher das Ammoniak und die Kohlensäure in das Gefäss *A* eingelassen werden, offen sind, so dass der Theil derselben, welcher etwa in dem Gefäss *A* nicht absorbirt wird, in das Gefäss *B* übergehen kann, um dort auf eine andere Ladung von Salz, Wasser und Ammoniak zu wirken. Es ist angemessen, dass das Quantum Wasser im Gefäss *B* weniger als 300 Theile auf 100 Theile Salz ausmache, und zwar in dem Verhältniss, als Wasser von condensirtem Dampf, welcher aus dem Gefäss *A* während des Freiwerdens der Kohlensäure aus dem doppelt-kohlensauren Natron übergeht, zugeführt wird. Diese Bemerkung bezieht sich auch auf dasjenige Wasser, welches etwa als condensirter Dampf aus der Ammoniak-Destillirblase kommt. Nachdem die Absorption von Ammoniak und Kohlensäure vollständig geschehen ist, wird der Rotation des Gefässes *A* Einhalt gethan, und nachdem das doppelt-kohlensaure Natron sich abgegesetzt hat, wird die Lösung des Chlorammoniums durch den Hahn *k* und ein zeitweilig angekuppeltes Rohr abgelassen und in die Ammoniak-Destillirblase geschafft, indem man sie zuvor durch ein Filter leitet, um das noch darin suspendirte zweifach-kohlensaure Natron zurückzuhalten.

Nachdem die Lösung des Chlorammoniums abgelassen ist, wird das im Gefäss zurückgebliebene doppelt-kohlensaure Natron mit Wasser oder Kochsalzlösung gewaschen, worauf man es wieder sich absetzen lässt; die Waschflüssigkeit wird in die Ammoniak-Destillirblase abgelassen. Zu dem doppelt-kohlensauren Natron wird dann wieder Wasser gebracht, und das Gefäss *A* darauf erhitzt, so dass das doppelt-kohlensaure Natron mit dem Wasser gekocht wird, womit man so lange fortfährt, bis die Lösung so concentrirt ist, dass ihr Kochpunkt ungefähr 222° F. (105° C.) ist. Während der Concentration bis zu diesem Punkt wird das noch vorhandene Ammoniak und die

Hälfte der Kohlensäure ausgetrieben. Anstatt das Gemisch von Wasser und doppelt-kohlensaurem Natron und Ammoniak über Feuer zu kochen, kann man auch bis 240° F. oder noch höher überhitzten Dampf in das Gefäss *A* leiten, um die Lösung zu concentriren, bis die Temperatur auf 220° gestiegen ist, wobei auch das Ammoniak und die Hälfte der Kohlensäure ausgetrieben werden. Diese passiren in jedem Fall zunächst einen Abkühler und werden von da durch die Röhren geleitet, um auf eine Portion Salz, Wasser und Ammoniak im Gefäss *B* zu wirken. Die in dem Gefäss *A* gebliebene und aus demselben abgelassene Lösung wird entweder auf krystallisirtes oder auf trockenes kohlensaures Natron verarbeitet.

Alex. Bauer[1]) (in Wien) lieferte Beiträge zur Aufklärung des Vorganges bei dem Ammoniaksodaprocess. Dieser Process beruht bekanntlich auf der Bildung von schwer löslichem Natriumdicarbonat durch die Einwirkung von Ammoniumdicarbonat auf eine wässerige Lösung von Natriumchlorid. Diese Umsetzung geht jedoch, wie schon Schloesing und Rolland[2]) gezeigt haben, nicht vollständig vor sich, und es ergiebt sich immer ein Verlust, der etwa ein Drittheil der angewendeten Kochsalzmenge beträgt. Als Ursache hierfür haben die genannten Forscher den Umstand angegeben, dass das entstehende Natriumdicarbonat nicht ganz unlöslich sei und sich daher nicht vollständig ausscheidet. Verf. glaubt, dass hier noch ein anderer, bisher nirgends hervorgehobener Umstand von Belang ist, nämlich die Fähigkeit des Natriumdicarbonates (und Natriumcarbonates), sich mit Salmiak zu Ammoniumdicarbonat und Chlornatrium umzusetzen, worauf Verf. in seinem Berichte über die chemische Grossindustrie auf der Wiener Weltausstellung 1873 [3]) aufmerksam gemacht hat. Dass diese Umsetzung wirklich und zwar unter den verschiedensten Umständen vor sich geht, hat er an einigen Versuchen ersehen, die er angestellt hat, und die er im Folgenden mittheilt, da sie für den vorliegenden Fall nicht ganz unwichtig erscheinen.

Natriumdicarbonat wurde in einer Salmiaklösung gelöst und, um alles etwa vorhandene Monocarbonat in Dicarbonat umzuwandeln, ein Strom von Kohlensäure durchgeleitet, wobei sich in der That nach einiger Zeit eine Spur Natriumdicarbonat ausschied. Die hiervon getrennte Flüssigkeit wurde nun der freiwilligen Verdunstung bei einer Temperatur von 8—15° C. überlassen, wobei sich, nachdem die Flüssigkeit eine gewisse Concentration erreicht hatte, schöne Kochsalzkrystalle ausschieden, deren Menge rasch zunahm, so dass leicht nachgewiesen werden konnte, dass alles als Dicarbonat in Lösung gebrachte Natrium in Chlornatrium übergegangen war. Derselbe Versuch wurde in der Weise wiederholt, dass das Verdampfen der Lösung in einer grösseren Glasschale vorgenommen wurde, in welche man beständig einen Kohlensäure-

---

1) Alex. Bauer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 272; Dingl. Journ. CCXII p. 142; Polyt. Centralbl. 1874 p. 465; Chem. Centralbl. 1874 p. 274; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 2 p. 90; Chemic. News 1874 XXIX Nr. 759 p. 264.

2) Annal. de chim. et de phys. (4) XIV p. 5.

3) Vergl. Jahresbericht 1873 p. 461.

strom leitete, so dass die Verdampfung in einer Atmosphäre dieses Gases erfolgte. Das Resultat war dasselbe wie oben. Alles Natrium krystallisirte als Chlorid. Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass die Umsetzung des Natriumdicarbonates mit Salmiak erst beim Eindampfen in der ganz concentrirten Lösung vor sich ging, so wurde der Versuch in der Weise wiederholt, dass man eine nicht völlig concentrirte Lösung von Natriumdicarbonat und Salmiak mit Kohlensäure sättigte und hierauf einer Temperatur von 15°C. unter Null aussetzte, wobei die Ausscheidung von Krystallen beobachtet wurde, die sich als Ammoniumdicarbonat erwiesen, welches also durch Umsetzung aus dem Natriumdicarbonate entstanden sein musste.

Es geht daraus hervor, dass bei niedriger Temperatur und in wässeriger Lösung der folgende Process vor sich geht:

$$CO\left\{\begin{matrix}ONa\\OH\end{matrix}\right. + NH_4Cl = CO\left\{\begin{matrix}ONH_4\\OH\end{matrix}\right. + NaCl$$

Dieser Process geht aber in wässeriger Lösung auch bei höherer Temperatur vor sich, so z. B., wenn man in einer zugeschmolzenen Röhre eine Lösung von Natriumdicarbonat mit Salmiak erhitzt und die Spitze der Röhre ins Freie ragt. Man findet dann das Ammoniumdicarbonat nach der Spitze sublimirt und das Natrium als Clornatrium in der Lösung.

Verf. ist auf diese Thatsachen bei Versuchen aufmerksam geworden, welche er angestellt hat, um aus Chlorkalium, mittelst Ammoniumdicarbonat, Kaliumdicarbonat darzustellen. Dies gelang bei Anwendung eines Ueberdruckes von $^1/_2$ Atmosphäre leicht; aber, da das Kaliumdicarbonat leichter löslich ist als das entsprechende Natriumsalz, so schieden sich nur ca. 22 Proc. des angewendeten Chlorkaliums als Dicarbonat aus, während der Rest in Lösung blieb und, der Verdampfung überlassen, kein Kaliumcarbonat, sondern Kaliumchlorid lieferte.

Rud. Günsberg[1]) bemerkt hierzu: Man habe die Thatsache als neu hervorgehoben, dass in einem Gemenge von Natriumdicarbonat und Salmiak in wässeriger Lösung eine Umsetzung im entgegengesetzten Sinne, wie beim Ammoniaksodaprocesse, vor sich gehen kann, nämlich in Kochsalz und Ammoniumdicarbonat. Verf. hat bei seinen Versuchen über den Ammoniaksodaprocess, mit welchen er noch gegenwärtig beschäftigt ist, schon längst und mehrere Male diese Thatsache zu beobachten Gelegenheit gehabt, ohne jedoch dieselbe zur Veröffentlichung zu bringen, weil er diesen Vorgang als selbstverständlich voraussetzte, ja denselben seinen Versuchen von vornherein zu Grunde legte. Bei der grossen Flüchtigkeit des Ammoniumcarbonates schon bei gewöhnlicher Temperatur und den Löslichkeitsverhältnissen des Kochsalzes, wie des Natrium- und Ammoniumdicarbonates bei verschiedenen Temperaturen, ist es nach den bekannten Gesetzen der Verwandtschaftserscheinungen selbstverständlich, dass aus einem Gemenge von Natriumdicar-

1) Rud. Günsberg, Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. 1874 p. 644; Polyt. Centralbl. 1874 p. 667; Chemic. News 1874 XXX Nr. 768 p. 83; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 2 p. 90; Chem. Centralbl. 1874 p. 370.

bonat und Salmiak in wässeriger Lösung in offenen Gefässen bei gewöhnlicher und höherer Temperatur sich immer das flüchtige Ammoniumcarbonat bildet, welches sich verflüchtigt, während das nichtflüchtige und lösliche Kochsalz in Lösung bleibt, und in geschlossenen Gefässen bei niedriger Temperatur sich wiederum das unter diesen Umständen schwerer lösliche Ammoniumdicarbonat ausscheidet, während das lösliche Kochsalz zurückbleibt. Derjenige Antheil des Natriumdicarbonates, welcher in der Salmiaklösung gelöst bleibt, muss daher für die Sodagewinnung als verloren betrachtet werden, da derselbe höchstens nur als Kochsalz wieder zu gewinnen wäre, was jedoch schwerlich lohnend sein dürfte.

Bei seinen Versuchen über den Ammoniaksodaprocess ist Verf. von der Ansicht ausgegangen, dass der vortheilhafteste Betrieb der Sodaerzeugung nach diesem Processe nur dann zu erreichen wäre, wenn das Mengenverhältniss zwischen Kochsalz, Ammoniak und Wasser so regulirt ist, dass nach Beendigung der Umsetzung eine gesättigte Salmiaklösung erhalten wird. Die Aufgabe, welche er sich gestellt hat, besteht nun darin, zu bestimmen, bei welcher Temperatur und unter welchem Drucke dieser Zweck sich am vortheilhaftesten erzielen lässt, so dass bei einer möglichst vollständigen Umsetzung in Natriumdicarbonat und Salmiak dieser letztere in gesättigter wässeriger Lösung möglichst wenig Natriumverbindungen enthalten soll. Wird z. B. bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet, so wären 58,5 Th. Kochsalz in 180 Th. Ammoniakflüssigkeit mit dem Gehalte von 10,396 Proc. Ammoniak zu lösen, um nach dem Einleiten von Kohlensäure bei vollständiger Umsetzung eine gesättigte Salmiaklösung zu gewinnen. Um nun zu erfahren, wie viel Natriumdicarbonat in einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Salmiaklösung in Lösung bleibt, wurde eine bei 17° C. gesättigte Salmiaklösung in geschlossenem Gefässe mit Natriumdicarbonat so lange in Berührung gelassen, bis sich Nichts mehr löste, und in der klaren Lösung dann der Kohlensäuregehalt bestimmt. — 9,7030 Grm. dieser klaren Lösung enthielten nun 0,2760 Grm. Kohlensäure, dieses entspricht 0,5269 Grm. $\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}CO_3$. — 100 Th. dieser Salmiaklösung mit dem Gehalte von 25,89 Th. Salmiak enthielten demnach bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Drucke 5,742 Th. Natriumdicarbonat in Lösung. Der Schwerpunkt des ganzen Ammoniaksodaprocesses liegt daher (aber nicht allein! d. Red.) in Löslichkeitsverhältnissen, mit deren Ermittelung Verf. eben beschäftigt ist.

Aug. Vogel[1]) (in München) brachte ebenfalls einige Notizen über den neuen Sodaprocess. Auf der Zersetzung des Kochsalzes durch Ammoniumdicarbonat ist neuerer Zeit bekanntlich eine Methode der Sodagewinnung gegründet worden. Durch die hierbei angebrachten Verbesserungen, vorzugsweise bezüglich der Wiedergewinnung der angewendeten Materialien, scheint dieses Verfahren mit dem bekannten Leblanc'schen in Concurrenz treten zu können. Die ursprünglich zu Grunde liegende Reaktion kann durch einen

1) Aug. Vogel, Buchn. Repertor. 1874 XXIII p. 3; Chem. Centralbl. 1874 p. 98.

einfachen Versuch, welcher sich auch als *Vorlesungsversuch* eignet, anschaulich gemacht werden. In eine kalt gesättigte Lösung von Kochsalz bringt man ein Stück Ammoniumdicarbonat. Anfangs entsteht keine Reaktion, aber alsbald in demselben Maasse, als sich das Ammoniumdicarbonat auflöst, bedeckt sich der Boden des Becherglases, worin der Versuch vorgenommen wird, mit einem feinen weissen Pulver. Beim Erwärmen, so wie auch durch Wasserzusatz, verschwindet dieser Niederschlag vollkommen. Um das Wiederauflösen zu zeigen, ist es allerdings nöthig, zum Versuche chemisch reines Kochsalz anzuwenden, da das gewöhnliche Kochsalz, wie bekannt, Kalksalze enthält, aus welchen durch Ammoniumdicarbonat selbstverständlich kohlensaurer Kalk gefällt wird, welcher durch Wasserzusatz nicht wieder löslich ist. Vermischt man eine concentrirte Kochsalzlösung mit einer concentrirten Ammoniumdicarbonatlösung, so entsteht nicht sogleich ein Niederschlag, aber nach einiger Zeit setzt sich ein krystallinischer Bodensatz ab, welcher abfiltrirt, nach dem Glühen stark alkalisch reagirt und mit Säure aufbraust. Somit findet auch beim Vermischen der beiden wässerigen Lösungen von Kochsalz und Ammoniumdicarbonat eine Umsetzung statt. Auffallend sei es, sagt der Verf., dass sich in älteren und neueren Hand- und Lehrbüchern, sogar in Gmelin's Lehrbuche der Chemie, welch' letzteres die Reaktionen in grosser Vollständigkeit enthält, die Zersetzung des Kochsalzes durch Ammoniumdicarbonat bis jetzt nicht aufgeführt findet.[1] Als historische Bemerkung erwähnt Verf., dass in einer Aufschreibung seines Vaters vom Jahre 1822 unter der Rubrik „Zu vollendende Versuche" sich die Angabe findet: „Concentrirte Kochsalzlösung wird durch kohlensaures Ammoniak stark gefällt; es wäre zu untersuchen, ob dieser Niederschlag auch mit chemisch reinem Kochsalze entsteht oder nur eine Fällung der kohlensauren Kalkerde aus dem unreinen Kochsalze ist." Hiernach dürfte also die merkwürdige Umsetzung von Kochsalz und Ammoniumdicarbonat schon vor 52 Jahren beobachtet worden sein, ohne dass dieselbe indess veröffentlicht oder weiter verfolgt wurde.

J. Young[2] (in Kelly, Schottland) liess sich (für England) ein Verfahren der Darstellung von Soda patentiren, welches darin besteht, dass man Kohlensäuregas in eine siedende Lösung von Schwefelnatrium leitet. A. E. Fletcher[3] liess sich auf ein ganz analoges Verfahren der Sodagewinnung (in England) ein Patent geben. (Dieses von Gren[4] herrührende Verfahren, von Pelletan[5] 1827 bereits im Grossen ausgeübt und von Dumas[6] ausführlich geschildert, ist bekanntlich unzähligemal patentirt worden. Beispielsweise führen wir die Namen einiger Patentinhaber

---

1) Hier irrt sich der Verf. In meinem Handbuche der Technologie Bd. II. p. 189 (1859) ist die oben erwähnte Reaktion ausführlich erwähnt. R. Wgr.

2) J. Young, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 830.

3) A. E. Fletcher, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 750 p. 166.

4) Gmelin, Handbuch der Chemie 1844 II p. 79.

5) Compt. rend. XLII p. 557.

6) Dumas, Handbuch der angewandten Chemie II p. 490.

an: Beringer (1847)[1], Newton (1853)[2], Böhringer und Klemm (1854)[3], Hunt (1861)[4]. Man vergleiche ferner das analoge Verfahren von W. Reissig (1865)[5] und die kritischen Bemerkungen von H. Fleck[6], Gossage[7], A. Stromeyer[8] und Otto sen.[9] über dasselbe. R. Wgr.)

Ch. D. Abel[10] liess sich (für England) das Verfahren von H. de Grousilliers und G. Siemens Soda (und Potasche)[11], aus den Chloralkalien mit Hülfe von kohlensaurem Ammoniak in Alkohol oder Holzgeist gelöst, darzustellen, patentiren.

Ein Verfahren bei der Darstellung von Soda liessen sich J. Hargreaves und T. Robinson[12] in Widnes für England patentiren. Das Verfahren mag wohl nur als eine Modifikation des Leblanc'schen angesehen werden. Die Abänderung besteht in 1) dem Zusatze von Eisenoxyd zu der mit dem Glaubersalz zu vermengenden Kohle; 2) dem Schmelzen, bezüglich Reduciren des Salzes in Schmelztiegeln, die am Boden mit Ausflusslöchern versehen sind, um den Abfluss der geschmolzenen Rohsoda zu gestatten. Anstatt Eisenoxydes mag Mangan-, Zink- oder sonst ein passendes Metalloxyd zur Anwendung kommen. Das bei diesem Verfahren resultirende Eisen- oder Mangansulfid wird durch Liegenlassen an der Luft oxydirt und dann behufs Abscheidung des Schwefels mit Salzsäure behandelt. Für gewisse Zwecke wird das Sulfid im nicht oxydirten Zustande mit Säure behandelt. Ein neues Verfahren der Sodafabrikation liess sich A. R. Arrott[13] in St. Helens (England) patentiren. Trinatriumphosphat (Na_3PO_4) wird in Wasser gelöst und in Lösung mit Kohlensäure oder Natriumbicarbonat behandelt; es bilden sich Dinatriumphosphat (Na_2HPO_4) und Soda, welche letztere durch fraktionirtes Krystallisiren abgeschieden wird. Das Dinatrium-

1) Dingl. Journ. CIV p. 286.
2) Dingl. Journ. CXXX p. 210.
3) Dingl. Journ. CXXXI p. 38.
4) Jahresbericht 1861 p. 165.
5) Jahresbericht 1865 p. 238.
6) Jahresbericht 1862 p. 226.
7) Gossage, History of the Soda manufacture Liverpool 1863 p. 22. (Dieser gründliche Kenner der Sodafabrikation sagt a. a. O.: „My present impression is, that Leblanc's Process will be modified by the omission of Lime, when decomposing Sulfate of Soda, thus producing Sulfide of Sodium; and that the Carbonic Acid evolved by this decomposition will be applied to decompose the Sulfide of Sodium, producing Carbonate of Soda and eliminating Sulfide of Hydrogenium, which latter will be absorbed by peroxide of Iron, and the product applied in the manufacture of Sulfuric Acid".)
8) Jahresbericht 1858 p. 117.
9) Otto, Handbuch der Chemie 1863 Bd. II 2. Abth. p. 341.
10) Ch. D. Abel, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 759 p. 255.
11) Jahresbericht 1873 p. 318.
12) J. Hargreaves und T. Robinson, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 829 und 830; Polyt. Centralbl. 1874 p. 861.
13) A. R. Arrott, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 753 p. 198; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 658; Polyt. Centralbl. 1874 p. 667; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 12 p. 573.

phosphat wird durch Schmelzen mit Kochsalz — zwei Aequivalente des ersten auf etwas mehr als ein Aequivalent des letzteren — unter Zutritt von Wasserdampf wieder in das dreibasische Salz übergeführt. Nach einem englischen Patente will E. Schmidt[1]) den Schwefel aus den Aetznatronlaugen dadurch entfernen, dass er in der Flüssigkeit granulirtes Zink aufhängt. Das sich bildende Schwefelzink setzt sich in den Klärbottichen ab. (Dieses schon längst versuchte Verfahren macht bekanntlich die Laugen zinkhaltig. d. Red.)

L. Bois[2]) (in Lyon) liess sich ein neues Verfahren der Fabrikation von Aetznatron (in England) patentiren, das uns absolut unverständlich ist. „Wasserdampf wird durch ein System von Röhren geleitet, welche bis zum Rothglühen erhitzte Eisenspäne enthalten; das Wasser wird zersetzt, der Sauerstoff (*sic!*) geht in Röhren aus feuerfestem Material, die Soda enthalten, welche, indem sie den Sauerstoff absorbirt, in Aetznatron übergeht. Der aus dem Dampfe freigewordene Wasserstoff wird auf passende Weise entfernt."

David Hill[3]) lieferte einen schätzbaren Beitrag zur Theorie des Sodaprocesses, in welchem er die aufgestellten Theorien und die gegenwärtige Praxis der Sodafabrikation kritisch beleuchtet. Leider lässt sich die werthvolle Arbeit, auf die wir die Aufmerksamkeit der Techniker besonders lenken möchten, nicht im Auszuge wiedergeben. C. W. Vincent[4]) giebt eine Beschreibung der neueren Processe der Sodafabrikation, die einen Auszug nicht wol zulässt.

Wallace[5]) untersuchte die Salzabscheidungen der indischen Seen und fand, dass in dem löslichen Theile nahezu gleiche Mengen einfach- und anderthalb-kohlensaures Natron enthalten sind, während die ägyptische Trona wesentlich nur aus anderthalb-kohlensaurem Natron besteht.

A. Mebus[6]) beschreibt eine Methode der Analyse von Gemengen von Mono- und Dicarbonaten der Alkalien. Die zur Bestimmung des Mono- und Dicarbonates in Gemengen derselben (z. B. im zweifach kohlensaures Natron des Handels) angewendeten Methoden basiren auf einer directen Titrirung des gesammten Alkalis und einer Bestimmung der gesammten Kohlensäure oder der halben Kohlensäure des Dicarbonates. Die Bestimmung der gesammten Kohlensäure wird entweder gewichtsanalytisch oder maassanalytisch ausgeführt, und zwar in letzterem Falle durch Fällung der Lösung mit Ammoniak und Chlorbarium oder Chlorcalcium und Titrirung des ausgewaschenen Niederschlages mit Normal-Salpetersäure. Sowohl die gewichts-

---

1) E. Schmidt, Chemic. News 1874 XXX Nr. 765 p. 43.
2) L. Bois, Chemic. News 1874 XXX Nr. 765 p. 43.
3) David Hill, Chemic. News 1874 XXX Nr. 765 p. 34.
4) C. W. Vincent, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 755 p. 210; 756 p. 225 und 757 p. 237.
5) Wallace, Chemic. News 1874 XXVII p. 205; Bullet. de la soc. chim. 1874 XX Nr. 6 et 7 p. 263; Dingl. Journ. CCX p. 477.
6) A. Mebus, Dingl. Journ. CCXIII p. 64; Chem. Centralbl. 1874 p. 554; Bullet. de la soc. chim. XXII Nr. 6 et 7 p. 324.

analytische Bestimmung der Kohlensäure in einem Kohlensäureapparate als das Auswaschen eines Filters bei Vermeidung des Luftzutrittes sind zeitraubende und umständliche Operationen. Die beste der angewendeten Methoden besteht in dem Ausfällen der gesammten Kohlensäure mit titrirtem Aetzbaryt und Zurücktitrirung des überschüssigen Baryts und des entstandenen kaustischen Alkalis in einem abfiltrirten aliquoten Theile der Flüssigkeit mit Säure. Die Differenz, der Verlust an Alkali entspricht dem zweiten Aequivalente der Kohlensäure im Dicarbonate. Die Methode hat den Uebelstand, dass man grosse Mengen von Titrirflüssigkeit zuzusetzen und wieder zurück zu titriren hat. Ausserdem erhält man die Quantität des Monocarbonates als Differenz und deshalb um so fehlerhafter, je grösser die Menge des Dicarbonates wird. Gewöhnlich aber ist gerade die genaue Bestimmung kleiner Verunreinigungen von Dicarbonaten durch Monocarbonate Hauptzweck der ganzen Analyse.

In der folgenden Methode tritt an Stelle der Bestimmung der gesammten Kohlensäure oder der halben Kohlensäure des Dicarbonates die Bestimmung des Monocarbonates. Man wäge zwei gleiche Quantitäten des Gemisches ab und titrire in der einen das gesammte Alkali. Die Lösung des anderen Theiles versetze man mit einer dem gefundenen Titer entsprechenden Menge kohlensäurefreier Natronlauge, fälle mit Chlorbarium oder Chlorcalcium, filtrire einen aliquoten Theil der Flüssigkeit und titrire darin das Alkali. Das Dicarbonat und der demselben äquivalente Theil des zugesetzten kaustischen Natrons, sowie das ursprüngliche Monocarbonat zersetzen sich mit Chlorbarium zu kohlensaurem Barium und Chlornatrium, nur das dem Monocarbonat entsprechende kaustische Natron bleibt unverändert in Lösung und ist im Filtrate direct titrirbar. Um die Methode zu prüfen, wurden 5 Grm. reines zweifach kohlensaures Natrium mit 0,265 Grm. reinem kohlensaurem Natrium gemischt, so dass die Mischung aus 94,967 Proc. Dicarbonat und 5,033 Proc. Monocarbonat bestand. Das Gemisch brauchte zur Neutralisation 64,5 Kubikcentim. Normalsäure. Eine eben solche Mischung wurde mit 64,5 Kubikcentim. Normalalkali und einem Ueberschusse von Chlorbarium versetzt, bis auf 255 Kubikcentim. verdünnt und filtrirt. 150 Kubikcentim. des Filtrates erforderten zu ihrer Neutralisation 30,6 Kubikcentim. $^1/_{10}$ Normalsäure, mithin die ganze Flüssigkeit 51,0 Kubikcentim., entsprechend 0,270 Grm. Na_2CO_3. Hieraus ergiebt sich: Gefunden 5,117 Monocarbonat, 94,770 Dicarbonat; berechnet 5,033 Monocarbonat, 94,967 Dicarbonat. Ed. Siegwart[1]) beschreibt eine Methode der Bestimmung von Aetznatron neben kohlensaurem Natron. Das käufliche Sodasalz in der Menge von 5 Grm. wird abgewogen und wie gewöhnlich in etwa 100 Kubikcentim. destillirten warmen Wassers aufgelöst. Statt aber nun, wie solches bei gewöhnlichen Sodabestimmungen geschieht, Lakmustinctur zuzusetzen, hängt man hierbei der Wandung des Glases entlang ein Streifchen gut präparirtes Curcumapapier. Dieses hat die Eigenschaft, sich in einer Lösung von kaus-

---

1) Ed. Siegwart, Polyt. Notizbl. 1874 p. 110; Polyt. Centralbl. 1874 p. 538; Chem. Centralbl. 1874 p. 303.

tischer Soda mennigeroth, und in einer Lösung von kohlensaurem Natron carmoisinroth zu färben. Sind in einer Flüssigkeit Aetznatron neben kohlensaurem Natron vorhanden, so färbt sich das Papier charakteristisch mennigeroth. Setzt man nun zu einer solchen Lösung tropfenweise verdünnte Schwefelsäure, so wird darin davon zuerst das Aetznatron gebunden und erst, nachdem sich selbes verwandelt hat, kommt das kohlensaure Natron an die Reihe. Diesen Moment kann man nun an dem Curcumastreifen genau beobachten, indem sich derselbe, sobald die letzte Spur kaustischen Natrons gebunden ist, sofort carmoisinroth färbt. Man kann nun leicht die zur Bindung nöthig gewesenen Kubikcentimeter Schwefelsäure an der Bürette ablesen und hieraus den Gehalt an kaustischer Soda berechnen. Will man in obiger Lösung, nachdem das Aetznatron darin bestimmt ist, auch noch das kohlensaure Natron bestimmen, so braucht man nur Lakmustinctur zuzusetzen und wie gewöhnlich weiter zu titriren.

E. Solvay[1]) verbesserte seinen Apparat zur Darstellung von Soda[2]). Er lässt die Salzlösung in vertikalen Cylindern von 12—18 Meter Höhe hinabfliessen, während die Kohlensäure am Boden des Gefässes unter einem Druck von 1,5—2 Atmosphären eintritt. Das hierbei als Nebenprodukt auftretende Chlorammon zerlegt W. Weldon[3]) (nach einem englischen Patente) mittelst Magnesia, Zink-, Kupfer- oder Bleioxyd. Das sich bildende Chlormetall wird unter Zutritt von Luft durch Wasserdampf zersetzt, es entsteht Salzsäure (respect. Chlor) und das Metalloxyd wird regenerirt. H. Deacon[4]) (in Widnes) liess sich Verbesserungen in den Apparaten für die Sodafabrikation patentiren, die sich auf zweckmässige Benutzung der Verbrennungsgase beziehen.

O. Hansamann[5]) (in Basel) construirte einen Apparat zum Auflösen von Salzen, in welchem ein mechanisch betriebenes Rührwerk eingesetzt ist, namentlich ein Segner'sches Rad, welches jedoch durch Dampf betrieben wird, der zugleich zur Erwärmung der Lösungsflüssigkeit ausgenützt werden kann. An den Röhren des Rades befinden sich Ketten, um durch Verrühren der Substanz die Lösung zu befördern. Ein Verfahren zum Concentriren von Salz- etc. Lösungen liess sich A. Ungerer[6]) (in Simmering bei Wien) für England patentiren. Die Lösung wird in Reservoirs, die sich auf der Spitze hoher Thürme befinden, und deren Boden siebartig durchlöchert ist, gepumpt und von hier durch den mit Drahtseilen, Stangen u. dergl. longitudinal ausgefüllten Thurm herab strömen gelassen, während man gleichzeitig einen Strom heisser Luft (Verbrennungsgase etc.)

---

1) E. Solvay, Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1873 p. 1323; Bullet. de la soc. chim. 1873 XX Nr. 6 et 7 p. 332; Dingl. Journ. CCXI p. 247.

2) Jahresbericht 1873 p. 253.

3) W. Weldon, Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1873 p. 1323; Dingl. Journ. CCXI p. 245.

4) H. Deacon, Chemic. News 1874 XXX Nr. 764 p. 32.

5) O. Hansamann, Dingl. Journ. CCXIII p. 129.

6) A. Ungerer, Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1874 p. 829; Polyt. Centralbl. 1874 p. 925.

nach aufwärts leitet. Man fängt die am Fusse des Schachtes concentrirt anlangende Flüssigkeit in daselbst aufgestellten Kufen auf. Dieses Concentrationsverfahren eignet sich ganz besonders zur Behandlung der zum Kochen von Holzfaser benutzt gewesenen Laugen.

L. C. de Coppet[1]) nimmt die Existenz zweier isomerer Modificationen des wasserfreien schwefelsauren Natriums an. Dieses Salz welches beim Trocknen (Verwittern) des Glaubersalzes $Na_2SO_4 + 10H_2O$ bei gewöhnlicher Temperatur zurückbleibt, ist nicht identisch mit demjenigen, welches man beim Erwärmen des Salzes über 33° C. erhält; die erste Modification, welche Verf. mit α bezeichnen will, unterscheidet sich von der zweiten namentlich dadurch, dass sie durch ihren Contact *stets* die unmittelbare Bildung von Glaubersalzkrystallen in der übersättigten Lösung dieses Salzes hervorruft. Die andere Modification, β benannt, besitzt nicht nur diese Eigenschaft nicht, sondern man kann auch daraus durch Lösen in kaltem Wasser, ohne Anwendung von Wärme, jene übersättigte Lösung erhalten. Erwärmt man die Modification α etwas über 33°, so geht sie in die Modification β über.

Man erwärmte eine gewisse Quantität Salz der Modification α zwei Stunden lang zwischen 32 und 32,5°, und stellte dann damit eine grosse Reihe von Versuchen an. In dem Moment, wo es mit der übersättigten Lösung in Berührung kam, rief es stets die Krystallisation von $Na_2SO_4 + 10H_2O$ hervor. Drei Portionen desselben (wasserfreien) Salzes wurden hierauf bis 33,33,5 und 34,5° erwärmt. Das bis 34,5° erwärmte hatte die Fähigkeit, die Verbindung $Na_2SO_4 + 10H_2O$ zu erzeugen, vollständig verloren; dagegen entstand durch dasselbe in hinreichend concentrirten Lösungen die Verbindung $Na_2SO_4 + 7H_2O$. Die bei 33 und 33,5° erwärmten Portionen verhielten sich ganz eigenthümlich; durch sie erfolgte nämlich die Krystallisation $Na_2SO_4 + 10H_2O$ nicht plötzlich, sondern erst nach 5 bis 20 Minuten, nachdem das Salz ganz eingesunken und zu Boden gefallen war, und meist an mehreren Stellen zu gleicher Zeit. Diese und ähnliche Resultate zeigen, dass die Modification α sich zwischen 33 und 34° in die Modification β umwandelt. Ich weiss nicht, ob letztere bei gewöhnlicher Temperatur unverändert bleibt, oder zuletzt in α übergeht. Jedenfalls hält sie sich aber mehrere Tage lang. Bekanntlich fängt das Glaubersalz bei 33° in seinem Krystallwasser zu schmelzen an; es ist diess auch die Temperatur des Maximums seiner Löslichkeit. Endlich besitzt, nach den schon lange bekannten Erfahrungen von Arrot, das schwefelsaure Natron die Fähigkeit, mit der schwefelsauren Magnesia gewisse Doppelsalze zu bilden, wenn ihre gemischten Lösungen über 36,5° krystallisiren; in niedrigerer Temperatur entstehen dieselben nicht. D. Gernez[2]) macht zu vorstehenden Mittheilungen von

1) L. C. de Coppet, Compt. rend. LXXVIII p. 194 und 494; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 12 p. 561; Chemic. News 1874 XXIX Nr. 746 p. 122; American Chemist 1874 IV Nr. 12 p. 475; Dingl. Journ. CCXI p. 265; Chem. Centralbl. 1874 p. 117.

2) D. Gernez, Compt. rend. LXXVIII p. 320; Chemic. News 1874 XXIX Nr. 747 p. 133.

de Coppet einige Bemerkungen und hebt namentlich hervor, dass die Beobachtungen des letzteren nicht neu seien.

W. Tate[1]) macht Mittheilungen über die Werthbestimmung des Salt-cake (rohes Natriumsulfat). Als durchschnittliche Zusammensetzung giebt er an:

Natriumsulfat	95,25
Calciumsulfat	1,25
Chlornatrium	1,75
freie Schwefelsäure . . .	1,00
Kieselerde und Eisenoxyd .	0,50
Wasser	0,25
	100,00

W. Simmonds[2]) ist der Meinung, dass Tate die freie Salzsäure übersehen habe. Er fand in dem Salt-cake:

Natriumsulfat	96,50
Chlornatrium	0,75
freie Salzsäure . . .	0,54
„ Schwefelsäure .	0,46
Calciumsulfat . . .	1,00
Eisenoxyd	0,30
Kieselerde	0,25
Wasser	0,20
	100,00

W. Hunt[3]) liess sich Verbesserungen in dem Verfahren der Fabrikation von Sulfat aus Chlornatrium, schwefliger Säure und atmosphärischer Luft[4]) (in England) patentiren, die sich hauptsächlich auf Herstellung der zur Zersetzung des Chlornatriums dienenden Apparate beziehen. Th. Nixon und P. Quin[5]) (in Hebburn bei Newcastle) wollen die Kosten für den Brennstoffverbrauch in dem Sulfatofen dadurch vermindern, dass sie die abgehende Hitze aus dem Sodaofen dazu verwenden, die Ueberführung des *salt-cake* in Sulfat zu vermitteln.

Fr. Varrentrapp[6]) (in Braunschweig) bespricht (wie bereits im Jahre 1860)[7]) die Anwendung der Sodarückstände zu Strassendammaufschüttungen und hebt die Nachtheile hervor, die bei der Anwendung zur Verfüllung von Bauterrain hier und da wahrzunehmen waren, da in Folge von Gypsbildung ein fortwährendes Heben des Grundes stattfindet. Ferd. Tiemann[8]) (in Berlin) schildert in dem amtlichen Aus-

1) W. Tate, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 748 p. 144; Nr. 755 p. 216.
2) W. Simmonds, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 752 p. 185; 757 p. 239. — (Auch R. J. Tinniswood — Chemic. News 1874 XXIX Nr. 754 p. 205 — betheiligt sich an der Frage über die Werthbestimmung des Sulfates.)
3) W. Hunt, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 759 p. 265.
4) Jahresbericht 1872 p. 255; 1873 p. 263.
5) Th. Nixon und P. Quin, Chemic. News 1874 XXXIX Nr. 747 p. 134.
6) Fr. Varrentrapp, Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege 1874 p. 408.
7) Jahresbericht 1860 p. 183.
8) Ferd. Tiemann, Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. Braunschweig 1874 Bd. III I. Abtheil.

sberichte der Wiener Weltausstellung von 1873 den heutigen Stand- der Verwerthung der Sodarückstände (Regeneration chwefels, Darstellung von unterschwefligsaurem Natron).

Chlor, Chlorkalk, Salzsäure und Chlorate.

obert Hasenclever[1]) bringt dankenswerthe Mittheilungen über n's Chlorprocess[2]). Wie bekannt, existiren seit einigen Jahren ue Verfahren der Chlorbereitung, welche das Gas wesentlich billiger als es nach der bisher üblichen Weise darzustellen war. Das eine en ist von Weldon[3]), das andere von Deacon. Bekanntlich re- Weldon aus der bei der gewöhnlichen Chlorbereitung abfliessenden lauge mit Anwendung von Kalk und Luft den Braunstein wieder, d Deacon den Chlorwasserstoff mit Luft in Wasser und Chlor zer- In England sind beide Verfahren vielfach in Anwendung; am meisten sich aber dort der Weldon'sche Process einzubürgern. Es lässt eses Verfahren ohne besondere Schwierigkeiten und ohne besondere chtigung ausführen, was in den in so grossem Maassstabe betriebenen nen Fabriken von hoher Wichtigkeit ist. Deacon's Process dagegen rt sehr sorgfältige Montirung, Instandhaltung und Führung der Apparate. ch Weldon dargestellte künstliche Braunstein soll so viel Kalk ent- dass der Salzsäure-Consum für Chlorkalk ein grösserer ist, als der übliche. Dies ist in England kein grosser Nachtheil. Im Verhältniss lossalen Sodaproduktion ist der Absatz an Salzsäure dort gering. In mosphäre entweicht nach den Vorschriften der Alkali-Acte nur wenig asserstoff; dagegen fliesst an manchen Punkten ein Theil der con- en Salzsäure dem Meere zu. Es ist also dort ein grösserer Salzsäure- uch für die Einführung des Weldon'schen Verfahrens der Chlorkalk- lung nicht hinderlich. Die deutschen und französischen Fabriken ver- meist ein bestimmtes, abgerundetes Terrain mit chemischen Produkten, ge ist für den Import von Materialien und den Export von fertigen nicht günstig, und es ist durch die beschränkte Ausdehnung der sements die Produktion von Salzsäure nicht zu gross. Jede Fabrik Säure als solche in den Handel, jede hat durch mancherlei Fabrikationen dung für die Salzsäure und würde also einen Mehrverbrauch beim lk schwer zulassen können. Die Lage der continentalen chemischen n ist eben eine wesentlich andere, als die der englischen, und es kann de Einrichtung und jede Methode, welche dort üblich ist, hier nach- werden. Es haben sich vielleicht auch manche englische Fabrikanten

---

) Robert Hasenclever, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 3; Dingl. Journ. CCXI p. 195; Polyt. Centralbl. 1874 p. 240; Deutsche ezeit. 1874 p. 64, 75; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 8 p. 369; News 1874 XXIX Nr. 749 p. 155; Americ. Chemist 1874 IV Nr. 12 p. 468.
Jahresbericht 1870 p. 184; 1871 p. 248; 1872 p. 264 und 265; 1873 nd 269.
) Jahresbericht 1869 p. 184; 1870 p. 182; 1871 p. 250; 1873 p. 267.

zur Anlage von Weldon'schen Apparaten entschlossen, weil vor einigen Jahren Deacon's Verfahren weniger vollkommen war, als es jetzt ist. Der Chlorkalk war anfangs nicht stark genug, und der Kohlenverbrauch hoch. Diese Uebelstände sollen sich inzwischen wesentlich geändert haben. Nach englischen Berichten hat der Chlorkalk 35 Proc. Chlor, und der Brennmaterial-Consum beträgt pro 100 Chlorkalk 50 Steinkohle.

Wie aus den Beschreibungen von Deacon's Verfahren hervorgeht, wird das Gemenge von Chlorwasserstoff und Luft, welches bei der Zersetzung von Kochsalz und Schwefelsäure aus den Sulfatöfen entweicht, in eisernen Röhren erhitzt und in einen eisernen Zersetzungsapparat geleitet. Dieser ist mit Thonkugeln gefüllt, welche mit Kupfervitriol getränkt wurden. Bei Gegenwart von Kupfervitriol und einer Temperatur von 400 bis 500° C. geht nun die Zersetzung des Chlorwasserstoffes vor sich. Eine vollständige Spaltung in Wasser und Chlor wird nicht erreicht; es tritt vielmehr aus dem Decompositions-Apparat ein Gemenge aus von Chlorwasserstoff, Wasser und Chlor (mit Luft und Stickstoff). Aus diesem Gemenge wird zuerst der Chlorwasserstoff in einer gewöhnlichen Anlage für Salzsäure-Condensation entfernt, dann das Gas in einem mit Koks gefüllten Thurm, in welchen Schwefelsäure aufgegeben wird, getrocknet, und endlich das Chlor in der gewöhnlichen Weise über Kalk geleitet.

Die detaillirten Studien und Untersuchungen, welche Deacon mit Dr. Hurter angestellt hat, sind in einer englischen Abhandlung (*On Deacon's Method of obtaining Chlorine, a lecture delivered to the fellows of the chemical society by Henry Deacon*) genau beschrieben, und die Resultate für die Leitung des Betriebes sehr beachtenswerth. Der Verf. giebt hier einige Mittheilungen aus der genannten Broschüre wieder, in welchen er die englischen Angaben der Temperatur nach Fahrenheit in solche nach Celsius, das Verhältniss O zu HCl im Gasgemenge in Volumprocente HCl und *fluid grains per minute* in Metergeschwindigkeit der Gase per Secunde, auf die Temperatur von 0° reducirt, übersetzte. Besonders interessant sind die Resultate der Laboratoriumsversuche über den Einfluss, welchen die Temperatur, die Zusammensetzung der Gase und die Geschwindigkeit auf die Zersetzung von Chlorwasserstoff und Luft haben.

Um den Einfluss der Temperatur kennen zu lernen, hielt man bei verschiedenen Untersuchungen die Geschwindigkeit der Gase und den Gehalt an Chlorwasserstoff möglichst constant und gelangte zu den sub Nr. 72 bis 77 (der englischen Broschüre) angeführten Resultaten:

Nr.	Proc. HCl im Gasgemisch	Geschwindigkeit in Metern per Secunde	Temperatur in ° C.	Procent zersetzter HCl
72	35,7	0,0087	378	1,5
73	32,5	0,009	378	3,6
74	35,4	0,0104	457	28,1
75	36,9	0,0087	498	66,2
76	38,6	0,0095	511	66,1
77	40,6	0,0093	553	61,2

Liess man Geschwindigkeit und Temperatur constant und bestimmte die zersetzte Menge Chlorwasserstoff bei verschiedeneren Gehalten der eintretenden Gase an HCl, so erhielt man die unter Nr. 119 mitgetheilten Zahlen:

Nr.	Proc. HCl	Geschwindigkeit in Metern per Secunde	Temperatur in ° C.	Proc. HCl
119	41,9	0,0067	438	26,2
	30,0	0,0063	438	40,3
	22,0	0,0061	438	60,5
	21,5	0,006	438	62,0
	18,9	0,0065	438	69,1
	15,7	0,0062	438	83,8

Beobachtet man die Zersetzung von Chlorwasserstoff bei verschiedener Geschwindigkeit, möglichst constanter Temperatur und gleichmässiger Zusammensetzung der Gase, so ergaben sich die im Versuche Nr. 117 gefundenen Zahlen:

Nr. 117	Proc. HCl	Geschwindigkeit		Temperatur in ° C.	Proc. HCl zersetzt
		in Metern per Sec.	Verhältniss direct		
1	37,2	0,00073	1	438	42,9
2	36,0	0,00127	1,74	440,5	43,4
3	38,8	0,00265	3,63	406,6	28,4
4	40,4	0,0061	8,38	432	15,2
5	39,0	0,0093	13,2	438	16,0
6	40,2	0,038	52,4	438	7,2

Es stellte sich ferner durch Vergleiche heraus, dass schwefelsaures Kupferoxyd in Stücken und Thonkugeln, welche mit Kupfervitriol getränkt wurden, die gleichen Resultate geben. Die Zersetzung des Chlorwasserstoffes beruht also auf einer Oberflächenwirkung, und Deacon erzielt die grosse Oberfläche durch Einfüllen von kleinen Thonkugeln ($^1/_2$ Zoll engl.) in den Decompositions-Apparat. Es erscheinen diese Kugeln für die Praxis als ein geeignetes Füllmaterial, wenn die gewählte Form auch theoretisch für diesen Zweck den Fehler hat, von allen Körpern beim grössten Inhalte die kleinste Oberfläche zu besitzen. Hohle Cylinder und andere Formen wären theoretisch empfehlenswerthere Körper; jedoch bietet die Anfertigung des Füllmaterials und die gleichmässige Lagerung so viele Schwierigkeiten dar, dass man einstweilen nur Thonkugeln in der Praxis verwendet hat. Die Oberfläche kann auch durch Kugeln von kleinem Durchmesser schon recht gross werden, ohne dass die Passage der Gase gehemmt wird, da ja beim Anfüllen eines Raumes der frei bleibende Querschnitt derselbe ist, gleichgiltig ob Kugeln vom grössten oder vom kleinsten Durchmesser als Füllmaterial benutzt werden; nur müssen die Kugeln unter sich denselben Durchmesser haben.

Das nach Deacon erhaltene Chlor ist so verdünnt durch Stickstoff und Luft, dass zur vollständigen Absorption die mit Kalk bedeckten Flächenräume ungefähr sechs Mal so gross genommen werden müssen, als bei der gewöhnlichen Chlorkalk-Fabrikation. Die Anlage des Deacon'schen Apparates ist hauptsächlich durch diese ausgedehnten Kammern kostspielig; dagegen ist der Arbeitslohn nicht erheblich, der Kohlenverbrauch mässig, und der Verbrauch von Braunstein ganz beseitigt. Wie hoch die Anlagekosten sind, und welche Betriebsresultate in der Praxis erzielt werden, darüber kann der Verf. erst später berichten. Der chemischen Fabrik „Rhenania" scheint Deacon's Verfahren so vortheilhaft zu sein, dass in Stolberg die Apparate dazu in der Anlage begriffen sind und in einigen Monaten in Betrieb kommen werden.

Inzwischen werden auch wohl über Weldon's Chlorkalk-Darstellung Betriebsresultate veröffentlicht werden und einen Vergleich der beiden Methoden ermöglichen.

Von ganz besonderem Vortheil für die Praxis ist der Umstand, dass bei Deacon's Verfahren ein Ventilator hinter den Kammern angebracht ist, welcher die Gase vom Sulfatofen aus durch alle Apparate hindurch aspirirt. Aus keiner undichten Stelle strömt Chlorwasserstoff aus, überall zieht Luft ein, und es gelangen also keine sauren Dämpfe in die Atmosphäre, keine schädlichen Lösungen in die Flüsse. Würde die Salzsäure schlecht condensirt, so wäre die Folge, dass der Chlorkalk in den Kammern zersetzt, und der eiserne Ventilator angegriffen würde. Der Fabrikant hat also das grösste Interesse, für eine gute Condensation zu sorgen, und mehr als irgend welche gesetzliche Normativbestimmung ist Deacon's Chlorprocess geeignet, die schädlichen Einflüsse der Salzsäure vollständig zu beseitigen.

Von grossem Interesse ist auch der Bericht von Ernst Mylius[1]) (in Ludwigshafen) über den Deaconprocess. Er lautet wie folgt: Ist es Weldon gelungen, in einem fortlaufenden Process Chlor aus Salzsäure darzustellen, ohne (wenigstens in der Theorie) mehr als einmal natürlichen Braunstein zur Anwendung zu bringen, so ist das Problem, mit Umgehung aller Nebenprodukte Salzsäure in freies Chlor zu verwandeln, in noch viel vollständigerer Weise durch Deacon gelöst worden. Schon vor Jahren ist, wie bekannt, von A. Vogel, Laurent u. A. der Vorschlag gemacht worden, die bekannte Eigenschaft des Kupferchlorids, beim Erhitzen in Chlor und Kupferchlorür zu zerfallen, welches letztere beim Ueberleiten von Luft Kupferoxychlorid liefert, zur Chlordarstellung zu verwerthen, ohne dass der Versuch im Grossen ausgeführt worden wäre. Derselbe giebt von der ebenfalls längst bekannten Thatsache, dass Salzsäure, mit Luft gemengt über glühende poröse Massen geleitet, zum Theil in Chlor und Wasser verwandelt wird. Deacon nun hat es verstanden, auf Combination beider Reaktionen ein Verfahren zu gründen, welches gestattet, in einem Processe fort und

1) Ernst Mylius, Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung. Braunschweig 1874 Bd. III 1. Abtheil. p. 119.

fort Chlor zu gewinnen, ohne dass irgend welche lästige Rückstände abfielen.

Deacon fand, dass die Zersetzung zwischen Salzsäure und Sauerstoff bei einer weit geringeren Temperatur stattfindet, wenn man das Gasgemenge, statt einfach durch glühende Röhren oder über poröse Substanzen, über erhitzte Kupfersalze, Bleisalze (mit Ausnahme des Bleisulfats) oder Manganverbindungen leitet. Am wirksamsten erwiesen sich die Kupferverbindungen dergestalt, dass, wenn man ein Gemenge von Salzsäure mit einem Ueberschuss atmosphärischer Luft über poröse mit Kupfersulfatlösung getränkte, auf 370 bis 400° erhitzte Substanzen leitet, alle Salzsäure zu Chlor und Wasser verbrennen. Bei dieser Reaktion, welche übrigens schon mit 260° beginnt, bleibt das Kupfersulfat vollkommen unverändert, sofern die Temperatur nicht zu weit gesteigert wird. Erst bei ungefähr 425° wird die Bildung und Verflüchtigung von Chlorkupfer beobachtet. Die Widerstandsfähigkeit sowohl als die Wirksamkeit des Kupfersulfats bei diesem Process kann dadurch gesteigert werden, dass man ihm gewisse, für sich dem Gasgemenge gegenüber unwirksame Salze beigesellt, z. B. Kaliumsulfat oder Natriumsulfat.

Zahlreiche Versuche, welche Deacon seit dem Jahre 1867 in Gemeinschaft mit Hurter und Carey ausgeführt hat, führten nun zur Erkenntniss der geeigneten Bedingungen für die Zersetzung zwischen Luft und Salzsäure bei Gegenwart von Kupfersulfat:

a) Die Menge der durch ein Molekül Kupfersulfat zersetzten Salzsäure in gleich zusammengesetzten Gasgemischen bei derselben Temperatur hängt davon ab, wie oft die Gasmoleküle durch die Wirksamkeitssphäre des Kupfersulfats gehen.

b) Für alle Geschwindigkeiten der durchströmenden Gase ist für lange Röhren von demselben Querschnitt die Gelegenheit für Wirksamkeit in einer und derselben Zeit dieselbe.

c) In langen Röhren von verschiedenem Querschnitt ist die Gelegenheit für Wirksamkeit die gleiche, wenn die Stromgeschwindigkeiten im umgekehrten Verhältniss zu den Quadraten der Röhrendurchmesser stehen.

d) In porösen Massen nimmt die Wirksamkeit in geradem Verhältniss mit der Geschwindigkeit zu.

e) Unter sonst gleichen Bedingungen variirt die Menge der zersetzten Salzsäure mit der Quadratwurzel der das Verhältniss von Salzsäure und Sauerstoff ausdrückenden Zahl.

f) Bei sehr hohen Temperaturen bildet sich zwar etwas Chlorkupfer, dessen Menge steht jedoch in keinem Verhältniss zur Menge des gebildeten Chlors.

g) Die Wirksamkeit des Kupfersalzes erstreckt sich auch auf Gasmoleküle, welche nicht mit dem Salze in Berührung waren; die Zersetzung der Salzsäure findet also unter Bedingungen statt, unter welchen ein stofflicher Austausch zwischen dem Kupfersalz auf der einen und Salzsäure und Luft auf der anderen Seite nicht stattfinden kann.

Ohne sich auf die Versuche, welche gemacht worden sind, die Wirksamkeit des Kupfersalzes zu erklären, einzulassen, wendet sich der Verf. zu der Art und Weise der technischen Ausführung des Deacon'schen Verfahrens der Chlorbereitung, wie sie sich bisher gestaltet hat.

Die zur Verwendung gelangende Salzsäure wird entweder in einem gewöhnlichen Sulfatofen aus Kochsalz und Schwefelsäure bereitet, oder aus bereits condensirter wässeriger Salzsäure entwickelt. Letzteres soll in einem kleineren Betriebe vorzuziehen sein, da es auf diesem Wege leicht ist, einen Salzsäurestrom von stets gleicher Stärke zu erzeugen, während bekanntlich die Entwickelung der Salzsäure aus den Sulfatöfen anfänglich sehr rapide stattfindet, um später sehr träge zu werden. Im grösseren Betriebe lässt sich diesem Uebelstande leicht dadurch abhelfen, dass man mehrere Sulfatöfen der Reihe nach arbeiten lässt, so dass, wenn bei dem einen die Entwickelung nachlässt, die Thätigkeit des nächsten beginnt. Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene Gas wird sogleich mit einer Menge Luft gemischt, welche mehr Sauerstoff enthält, als hinreichend ist, alle entwickelte Salzsäure in Chlor zu verwandeln und durch erhitzte U-förmige gusseiserne Röhren geleitet, welche ihm die für den Process erforderliche Temperatur mittheilen. Die Zusammensetzung des Gasgemenges kann jederzeit durch eine kleine Luftpumpe controlirt werden, welche mit jedem Kolbenhube ein bestimmtes Volum Gas durch eine mit Lackmus gefärbte titrirte Natronlauge presst.

Aus den erhitzten Röhren tritt das Gasgemenge von oben in einen nahezu cubischen Thurm, dessen Höhlung mit Mauersteinen gitterförmig ausgesetzt ist und dessen Wandung mit Feuercanälen durchzogen ist, durch welche er auf bestimmter dem Process besonders günstiger Temperatur erhalten wird. Letztere wird hier, wie in allen übrigen Theilen des Apparats, durch Metallpyrometer controlirt. Der mit Mauersteinen ausgesetzte Thurm, der Regulator, dient dazu, aus dem Gasgemenge, falls es zu hoch erhitzt sein sollte, den Wärmeüberschuss abzunehmen, oder Wärme an dasselbe abzugeben im Falle die erforderliche Temperatur noch nicht erreicht worden wäre. Uebrigens hält Deacon in neuester Zeit auch diesen Regulator für entbehrlich.

Nachdem das Gemenge von Salzsäure und Luft den Regulator an dessen Basis verlassen hat, gelangt es in den Zersetzungsofen. Dieser besteht aus einem gusseisernen Kasten, in welchem sich neun in horizontaler Ebene geordnete Kammern befinden, deren jede in ihrem unteren Theile mit einem Rost, einem falschen Boden versehen ist. Auf diesem Rost stehen in der ersten Kammer, auch wohl in der zweiten, vertical geordnet Drainröhren, welche in eine heisse concentrirte Auflösung von 2 Mol. Kupfersulfat und 3 Mol. Natriumsulfat getaucht und dann getrocknet worden sind. Die übrigen Kammern werden von Ziegelstücken oder kleinen Thonkugeln (1,5 Centim. Durchmesser) erfüllt, welche eine gleiche Behandlung mit Kupfervitriol und Glaubersalz erfahren haben. Der ganze Ofen ist mit einem Luftmantel und dieser von einem mit Feuercanälen durchzogenen Mantel von Mauerwerk umgeben. Dies hat den Zweck, einen Theil der durch Strahlung

verloren gehenden Wärme zurückzuhalten. Ein anderer Theil derselben wird in dem Process selbst durch die Verbrennung der Salzsäure ersetzt. — Die erwähnten vertical stehenden Röhren dienen dazu, einer Verstopfung des Apparates durch Eisenoxyd oder Eisenchlorid zu begegnen. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass, zumal bei Anwendung eiserner Entwickelungs- und Leitungsapparate für die Salzsäure diese stets Eisenchlorid mit sich führt, von welchem sie auf keine Weise zu befreien ist, bevor sie den Zersetzungsofen betreten hat. In diesem nun setzt sich das mitgeführte Eisen entweder als Chlorid, oder falls die Chlorbildung bereits begonnen hat, d. h. sobald den Gasen Wasserdampf beigemengt ist, als pulverförmiges Eisenoxyd auf dem Kupfersulfat ab. Dieser Eisenstaub nun fällt aus den verticalen Drainröhren durch den Rost in den darunter befindlichen Hohlraum, von wo er leicht entfernt werden kann. — Es mag hier übrigens beiläufig erwähnt werden, dass Deacon, Privatmittheilungen zufolge, in neuester Zeit die Scheidewände aus dem Zersetzungsofen herausgenommen hat, wodurch er ohne irgend welche Nachtheile eine leichtere Bewegung des Gasstromes erreicht. In einem in Betrieb befindlichen Deacon'schen Apparat, welchen der Verf. (in der Fabrik von Kunheim in Berlin) zu sehen Gelegenheit hatte, waren in der That die Scheidewände und auch die senkrecht stehenden Drainröhren weggelassen worden, ohne dass der Betrieb seit seinem Beginne (Mitte Februar 1874) irgend welche Störung erlitten hätte.

Nachdem das Gasgemisch den Zersetzungsofen passirt hat, besteht es aus Chlor, Wasser, Stickstoff, überschüssigem Sauerstoff und unverbrannter Salzsäure. Letztere wird condensirt, indem man die Gase, deren Temperatur zuvor durch Luftkühlung erniedrigt worden ist, durch einen gewöhnlichen Salzsäurecondensationsapparat, der mit verdünnter Salzsäure oder Wasser beschickt ist, leitet. Hierauf wird das Gas von dem mitgeführten Wasser durch einen mit Chlorcalcium beschickten Thurm, oder besser einen Koksthurm, in welchem Schwefelsäure niederfliesst, befreit und ist damit zur Absorption in den Chlorkalkkammern fertig. Selbstverständlich ist ein Trockenapparat überflüssig, wenn eine wässerige Flüssigkeit mit Chlor gesättigt werden soll, wie dies bei der Darstellung von chlorsaurem Kali der Fall ist. Für letzteren Zweck benutzt Kunheim das nach Deacon's Methode gewonnene Chlor. Das Chlor wird hier durch die Kalkmilch, welche es passirt, so vollständig absorbirt, dass in der dem Exhaustor entströmenden Luft nur Spuren davon enthalten sind. Der Zug in dem ganzen Apparat wird durch irgend eine Saugvorrichtung jenseits der Chlorkalkkammern bewirkt und mittelst eines von Hurter construirten Anemometers gemessen. Letzteres besteht aus einem U-förmigen Rohre von $^1/_8$ Zoll lichter Weite, dessen Schenkel ungefähr 10 Zoll lang sind. Der eine Schenkel dieser Röhre steht mit dem Gasstrome in Communikation, so dass der durch den Strom stattfindende Druck durch Verschiebung der in dem anderen Schenkel befindlichen Flüssigkeit (Aether) angezeigt wird. Die Röhre ist mit dem die Flüssigkeit enthaltenden Schenkel flach auf eine mit Scala versehene schiefe Ebene befestigt, welche sich an einem mit Libelle versehenen Gestell heben und senken lässt. Der Meniscus der Flüssigkeit

ist dadurch auf eine lange Diagonale ausgedehnt und die geringen verticalen Scalentheile sind zu langen horizontalen vergrössert. Kunheim bedient sich einer einfachen senkrecht stehenden, mit Aether gefüllten U-Röhre.

Die grösste Schwierigkeit für die Praxis der Fabrikation von Chlorkalk liegt bei dem Deacon'schen Chlorprocess in dem enormen Gasvolumen, mit welchem operirt werden muss, und demgemäss der Grösse, welche man sich den Chlorkalkkammern zu geben genöthigt sah. Allein auch diesen Hindernissen für die Einführung in die chemische Industrie hat Deacon entgegenzutreten gesucht. Er zwingt nämlich die Gase, ihren Lauf so zu nehmen, dass sie systematisch entchlort werden, indem er ihnen zuerst fast fertigen Chlorkalk, demnächst, je mehr sie ihr Chlor verlieren, immer weniger gesättigten Kalk darbietet, bis sie endlich über frisches Kalkhydrat hinweg vollständig ausgenutzt in die Atmosphäre treten. Die Apparate, durch welche er diese systematische Sättigung des Kalkes erreicht, sind von zweierlei Art. Erstens wendet er Kammern an, in denen der Kalk auf Hürden liegt und welche so mit einander verbunden sind, dass sie der Chlorstrom sämmtlich nach einander durchstreicht. Sobald in der dem Entwickelungsapparate zunächst gelegenen Kammer der Kalk gesättigt ist, wird diese ausser Verbindung mit dem Chlorstrom gesetzt und tritt, mit frischem Kalk beschickt, an das Ende der Kette von Kammern, während unterdessen wieder fast gesättigter Kalk dem concentrirten Theile des Chlorstroms dargeboten wird. Die zweite Art der methodischen Sättigung ist die folgende, bei welcher das Princip des bewährten Kiesröstofens von Hasenclever u. Helbig zur Anwendung kommt.

In einem Thurm befinden sich mehrere Etagen schräg liegende Schieferplatten, welche mit der Verticalen einen kleineren Winkel bilden als die Aussenfläche aufgeschichteten Chlorkalks zu bilden im Stande ist. In jeder Etage schneidet die Richtung der Platten, welche unter sich parallel liegen, die Richtung der ebenfalls parallelen Platten, in der nächst höheren und nächst niederen Etage. Dadurch kommen Zwischenräume zu Stande, welche im Zickzack von unten nach oben verlaufen. Am unteren Ende eines jeden dieser Zwischenräume befindet sich eine Schaufelwelle, durch deren Drehung die Geschwindigkeit eines über die Platten rutschenden Pulvers regulirt werden kann. In diesen Thurm nun wird von oben her mittelst eines Trichters der Kalk geschüttet, welcher von Platte zu Platte rutscht, bis ihn die Rollen am Weiterfallen hindern. Da der fallende Kalk aber keinen so spitzen Winkel mit der Verticalen zu bilden vermag, wie die Platten, so füllt er die Zwischenräume zwischen denselben nicht völlig aus, sondern lässt in jedem Glied des Zickzacks einen keilförmigen Raum, durch welchen nun die Gase von unten her von Etage zu Etage zu steigen gezwungen werden. Es tritt also, indem sich der Kalk in fortwährender, dem Strome entgegengesetzter Bewegung befindet, von oben her frischer Kalk in den Thurm, während aus dessen unteren Theil gesättigter Chlorkalk abfliesst. Um etwaigen Störungen in der Bewegung des Kalkes begegnen zu können, befinden sich an geeigneten Stellen des Thurmes mit Klappen versehene Oeffnungen. Uebrigens dürfte der ganze Apparat schwerlich in die Praxis Ein-

gang finden, da der Chlorkalk in Folge seiner Neigung zusammenzuballen auf einer schrägen Fläche nur träge abwärts gleitet, oftmalige Störungen also unausbleiblich wären.

Den zuletzt beschriebenen Apparat, in geeigneter Weise modificirt, empfiehlt übrigens Deacon auch zur Darstellung von Glaubersalz aus verdünntem Chlor, schwefliger Säure, Wasserdampf und Kochsalz. Er lässt statt des Kalkes durch den für diesen Zweck stark erhitzten Thurm Kochsalz niedergleiten, welchem er ein Gemenge verdünnten Chlors, Schwefligsäure und Wasserdampf entgegenführt. Die hierbei zurückgebildete Salzsäure wird condensirt und wieder zur Chlorbereitung verwendet; während die sich durch Oxydation der Schwefligsäure bildende Schwefelsäure das Kochsalz in Sulfat verwandelt.

Man hat, als im Jahre 1859 der Deacon'sche Process auftauchte, dessen Anwendbarkeit in der Industrie vielfach bezweifelt und als Hauptschwierigkeiten für seine Ausführung die Unsicherheit in Bezug auf die festzuhaltende Temperatur, die grossen zu bewältigenden Gasmengen und den bedeutenden Kohlenverbrauch angeführt. Nachdem jedoch die ersten beiden Schwierigkeiten durch den Erfinder in der geschilderten Weise überwunden worden sind, scheint der Process sich in der Industrie immer mehr Geltung zu verschaffen. Wenigstens arbeiten im Augenblick in Grossbritannien bereits dreizehn, in Deutschland zwei Fabriken (Kunheim und die Rhenania in Stolberg bei Aachen versuchsweise) nach dem neuen Verfahren. Nach Mittheilungen Deacon's wird aus $1^1/_2$ Tonnen Kochsalz mit einem Aufwande von 1 Tonne Kohlenklein über 1 Tonne 35procentiger Chlorkalk gewonnen. Ein kleiner Theil der Salzsäure geht durch noch nicht vollkommen ermittelte Ursachen verloren, während der durch den Apparat unzersetzt hindurchgehende Antheil vollständig wiedergewonnen wird.

Tessié du Motay's[1]) unerschöpfliches chemisches Füllhorn hat abermals eine neue Methode der Darstellung von Chlor (neben Ammoniak)[2]) gespendet. Ein Gemisch von Chlornatrium und Natriumnitrat wird mit Schwefelsäure erhitzt, wobei sich Chlor und nitröse Dämpfe entwickeln, die man durch Kupferchlorür leitet. Es bildet sich Kupferchlorid und Stickoxyd[3]). — Nebenbei entsteht Salpetersäure und folglich auch Königswasser, welches ein neues Quantum von Kupferchlorür unter Entwickelung von Stickoxyd in Chlorid verwandelt. Letzteres giebt bekanntlich (nach Mallet's Verfahren) beim Erhitzen bis auf 200—300° Chlor ab, unter Reduktion zu Kupferchlorür, welches wieder in den Kreislauf eintritt. Das Stickoxyd wird mit Wasserstoff gemengt, über bis zur Dunkelrothglühhitze erhitzten platinirten Bimstein geleitet, wobei sich Ammoniak und Wasser bildet. — Eine andere Methode besteht darin, mit Königswasser

1) Tessié du Motay, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 5 p. 48.
2) Jahresbericht 1871 p. 255; 1873 p. 270.
3) Das Verfahren nach Dunlop's Patent, wobei die nitrösen Dämpfe durch concentrirte Schwefelsäure absorbirt werden, während das Chlor sofort rein auftritt, ist jedenfalls vorzüglicher als obiger langwieriger Process. Vergl. Jahresbericht 1857 p. 105; 1858 p. 122; 1859 p. 150. D. Redact.

Kupferchlorür zu behandeln, wodurch dasselbe in Kupferchlorid übergeht, während Stickoxyd entweicht.

Nach einem in England für die Herren Kenyon und Swindell's[1]) ertheilten Patent soll Chlor (neben Schwefelsäure) durch Rösten von Chlornatrium oder Chlorkalium mit Pyrit oder Kupferkies, also nach einer Methode dargestellt werden, welche dem bekannten Longmaid'schen Verfahren[2]) wie ein Ei dem andern gleicht.

Ein Verfahren der Behandlung verdünnten Chlorgases liess sich W. Weldon[3]) (in Putney bei London) für England patentiren[4]), welches darin besteht, dass man verdünntes Chlor so lange auf Kalkmilch einwirken lässt, bis sich ein aus Chlorcalcium und unterchlorigsaurem Kalk bestehendes Gemenge gebildet hat, und dass man hernach dieses Gemenge mit Salzsäure behandelt. Die nunmehr veröffentlichten Einzelnheiten sind folgende: Die Einwirkung des Chlors auf die Kalkmilch findet in hohen Thürmen oder Schächten, die mit Ziegelstücken gefüllt sind, statt. Mehrere solcher Schächte stehen mit einander in Verbindung, und der Chlorstrom passirt durch sie alle hindurch; der letzte Schacht ist mit einem Aspirator versehen oder mündet mittelst eines Canales in einen gut ziehenden Schornstein. Sobald der Inhalt des ersten Schachtes in den gewünschten Zustand übergeführt worden ist, lässt man ihn abfliessen, bringt den Inhalt des zweiten Schachtes in den ersten, den des dritten in den zweiten u. s. f., und füllt den letzten Schacht mit frischer Kalkmilch. Dieses Transportiren der Chargen geschieht in der Weise, dass man dieselben in am Fusse jedes Thurmes angebrachte Reservoirs laufen lässt, dass man die Milch des zweiten Reservoirs in das erste führt, diejenige des dritten in das zweite u. s. f., und dass man dann die Flüssigkeit aus den Reservoirs in die ihnen zugehörigen Thürme pumpt. Die mit Chlor auf den beabsichtigten Grad gesättigte Milch lässt man sich absetzen, und die klare Lösung wird dann durch Abzapfen von dem nicht angegriffenen Kalk getrennt. Diese Chlorcalcium und Calciumhypochlorit enthaltende Flüssigkeit wird in dünnem Strahle in ein mit Salzsäure gefülltes geschlossenes Gefäss eingeführt. Das Vermischen der beiden Reagentien mag auch so bewerkstelligt werden, dass man beide gleichzeitig in die Blase treten lässt, indem man ihre Mengen mit Rücksicht auf vollständige Zersetzung regulirt. Als Mischgefäss dient am besten eine steinerne Kammer, wie solche im Weldon'schen Regenerationsprocesse zum Zersetzen der Salzsäure benutzt wird. Die in Verwendung kommende Salzsäure kann eine sehr verdünnte sein. Die in der Sodafabrikation sich ergebenden äusserst wässerigen Salzsäureportionen, welche bisher zur Chlorbereitung nicht brauch-

1) Kenyon und Swindells, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1873 p. 1323.

2) Jahresbericht 1857 p. 104; 1858 p. 118; 1864 p. 171; 1868 p. 222; 1873 p. 272.

3) W. Weldon, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 133; Polyt. Centralbl. 1874 p. 331; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 8 p. 377; Chemic. News 1874 XXIX Nr. 754 p. 208.

4) Vergl. Jahresbericht 1873 p. 274.

bar gewesen sind, lassen sich im neuen Verfahren recht gut verwenden. Das in Rede stehende verdünnte Chlor mag aus verschiedenen Quellen kommen; es ist aber hauptsächlich solches gemeint, welches bei dem dem Hrn. Weldon patentirten Verfahren, bestehend in der Behandlung von Magnesia-Manganit mit Salzsäure, Eindampfen der Lösung zur Trockne und Glühen des Rückstandes unter Luftzutritt [1]) entsteht.

Fr. Stolba [2]) bespricht die Reinigung des Chlorgases. Bei den gewöhnlichen Methoden der Darstellung des Chlorgases wird dasselbe von Chlorwasserstoff begleitet, der sich dem Chlorgase nur schwierig entziehen lässt. Man kann angestellten Versuchen zu Folge jedoch die Salzsäure leicht und vollständig zurückhalten, wenn man sich zum Waschen des Chlorgases zunächst einer entsprechenden Menge einer ziemlich concentrirten Kupfervitriollösung bedient, hierbei einen zweckmässigen Waschapparat verwendet und das Chlorgas dann noch mit Wasser wäscht. Man lasse das Chlorgas nun langsam durchstreichen und bringe in die Flüssigkeit Bimsteinstücke, die mit der Lösung geschüttelt werden und dann zumeist oben schwimmen. Die Wirkung der Kupfervitriollösung beruht auf der grossen Neigung des Chlorwasserstoffes, sich mit dem Kupfersulfate zu Chlorkupfer und Schwefelsäure umzusetzen, während das Chlor auf das Salz nicht einwirkt. Das Waschen mit Wasser soll etwa mit fortgerissene Salztheilchen zurückhalten, welche das Chlorgas leichter als andere Gasarten annimmt.

A. Mermet [3]) construirte einen Apparat zur continuirlichen Darstellung von Chlor in der Kälte. Derselbe besteht aus zwei Ballons mit Tubulatur nahe am Boden. In den einen bringt man eine hinreichend hohe Schicht von zerstossenem Glas und darüber nussgrosse Kugeln von Chlorkalk, welche man sich dadurch bereitet, dass man den käuflichen Chlorkalk mit Wasser zu einem dicken Breie anrührt, denselben in die gewünschte Form bringt und dann an der Luft trocknen lässt. Der andere Ballon wird mit einer Mischung von 3 Th. concentrirter Salzsäure und 1 Th. Wasser gefüllt. Der erste Ballon ist mit einem Kautschukstopfen, welcher ein Gasableitungsrohr trägt, verschlossen; über letzteres ist ein Kautschukschlauch mit Quetschhahn geschoben. Sobald man den Quetschhahn öffnet, dringt die Salzsäure von unten her durch das Gas und die Chlorentwickelung beginnt mit der gleichen Regelmässigkeit wie die Entwickelung von Kohlensäure aus Marmor. Da die Chlorkalkkugeln beim Trocknen an der Luft Kohlensäure absorbiren, so ist das Chlorgas mit etwas Kohlensäure gemengt. Man befreit es davon, indem man das Gas durch eine mit trocknem Chlorkalk gefüllte Röhre streichen lässt.

---

1) Jahresbericht 1873 p. 283.

2) Fr. Stolba, Wien. Akad. Ber. 1874 p. 136; Dingl. Journ. CCXI p. 323; Polyt. Centralbl. 1874 p. 331; Chem. Centralbl. 1874 p. 116; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 12 p. 559.

3) A. Mermet, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI p. 530 u. 541; Chem. Centralbl. 1874 p. 497.

Ernst Mylius[1]) (in Ludwigshafen) bringt interessante Notizen über das Weldon'sche Verfahren der Regeneration von Mangansuperoxyd[2]). Bereits C. Binks und J. Macqueen[3]) suchten bekanntlich das Manganchlorür wieder zu beleben, indem sie es durch eine zur Zersetzung hinreichende Menge heisser Kalkmilch fällten, einen erhitzten Luftstrom durch die Flüssigkeit leiteten und den dadurch in höhere Oxyde verwandelten Manganniederschlag als Braunstein verwendeten. Allein erst Weldon hat es verstanden, eine wirklich technisch verwerthbare Methode daraus zu machen. Der wesentliche Fortschritt Weldon's besteht darin, dass er nicht eine hinreichende Menge von Kalkmilch, sondern einen Ueberschuss derselben anwendet. Bei der Wichtigkeit, welche das Weldon'sche Verfahren der Braunsteinregeneration für die heutige Sodaindustrie bereits gewonnen hat, da dessen Rentabilität durch Einführung in viele, namentlich englische Fabriken, constatirt ist (90 Proc. des in England gewonnenen Chlors werden, wie wir einem Briefe des Hrn. Weldon an Prof. A. W. Hofmann entnehmen, aus mittelst des Weldon'schen Processes regenerirten Braunstein dargestellt), mag es gestattet sein, dasselbe an dieser Stelle eingehend in seinen Grundzügen zu schildern.

Während nach Weldon Manganoxydulhydrat, in Wasser vertheilt unter der Einwirkung von durch den Brei gepresstem Sauerstoff nur bis zum Manganoxyd Mn_2O_3 hinaufoxydirt wird, ist es möglich, bei Anwesenheit von Kalk oder Magnesia im Ueberschusse sämmtliches Mangan in Superoxyd zu verwandeln. Letzteres aber bleibt mit dem Kalk zu einer Verbindung von der Zusammensetzung CaO,MnO_2 oder $CaMnO_3$, Calciummanganit genannt, vereinigt. Dieselbe ist aufzufassen entweder als Analogon des Mangansuperoxydhydrats oder als Manganoxyd Mn_2O_3, in welchem ein Atom Mangan durch Calcium ersetzt ist. Daraus folgt, dass das Molekül Calciummanganit genau so viel Salzsäure bei der Chlordarstellung verbraucht, wie ein Molekül Mn_2O_3. Trotzdem empfiehlt es sich, das Manganoxydul unter Beihülfe von Kalk zu oxydiren, da erstens in diesem Falle dieselbe Menge Mangan doppelt so viel zu leisten vermag, als wenn man sie nur in Manganoxyd überführt, zweitens die Oxydation mit weit grösserer Leichtigkeit bewirkt wird, wenn ein Ueberschuss von Kalk zugegen ist. Letzterer mag daher kommen, dass Manganoxydul in reinem Wasser oder Chlorcalciumlauge etwas löslich ist und dadurch verzögernd auf die Oxydation wirkt. Wenigstens haben Versuche constatirt, dass Mangansalze den Gang der Oxydation bedeutend verlangsamen. Andererseits entsteht bei einem Ueberschuss von Kalk sehr bald eine braune Lösung von Calciummanganit, welche, wie Versuche gelehrt haben, die Sauerstoffaufnahme seitens des Manganoxydulschwammes bedeutend befördert.

In neuester Zeit übrigens ist es gelungen, durch vermehrte Luftzufuhr

---

1) Ernst Mylius, Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung. Braunschweig 1874 Bd. III p. 114.
2) Jahresbericht 1869 p. 184; 1870 p. 182; 1871 p. 250; 1873 p. 267.
3) Jahresbericht 1862 p. 237.

bei verringertem Kalkzusatz die Oxydation des Mangans dennoch zu vollenden, so dass man unter diesen Umständen die Bildung **saurer Manganite** annehmen kann, etwa von der Zusammensetzung $CaMnO_3, H_2MnO_3$. In der That ist in besonders günstig verlaufenden Operationen Calciummanganit erhalten worden, in welchem auf 2 Mol. Mangansuperoxyd nur 1 Mol. Kalk vorhanden war. In den meisten Fällen zeigt der Manganschlamm folgende Zusammensetzung:

0,8	Mol.	MnO_2
0,2	„	MnO
0,28	„	CaO

Dass der Kalk in dem Schlamme chemisch gebunden und nicht als Gemengtheil enthalten ist, folgt daraus, dass das Produkt vollkommene Neutralität zeigt und es nicht möglich ist, ihm Kalk durch Zuckerlösung zu entziehen. Uebrigens findet die Oxydation des Manganoxyduls durch Luft auch statt, wenn man den Kalk durch Baryt, Strontian oder Natron ersetzt.

In der Praxis nun wird das Verfahren folgendermaassen ausgeführt. Die von einer Chlorentwickelung herstammende Manganlauge wird in Gefässe abgelassen, welche mit Rührvorrichtung versehen sind. In diesen behandelt man sie mit fein vertheiltem kohlensauren Kalk, um die freie Säure abzustumpfen und gleichzeitig das vorhandene Eisen als Oxyd zu fällen. Hierauf wird die Flüssigkeit in Gefässe aufgepumpt, in welchen sie der Klärung überlassen bleibt. Aus den Klärbassins lässt man die klare neutrale Manganlauge in den Oxydationsapparat, einen eisernen Cylinder von 4 Meter Durchmesser und 7,1 Meter Höhe. In diesen mündet nahe am Boden ein enges Rohr, welches Dampf zuführt, und eine oder mehrere weitere Luftzuleitungsröhren. Nachdem hier die Lauge durch einen Dampfstrom auf 55 bis 75° erwärmt worden ist, lässt man, während gleichzeitig Luft eingeführt wird, aus einem höher gelegenen Gefässe möglichst rasch eine aus fein gesiebtem Kalkhydrat bereitete Kalkmilch zufliessen, bis in der abfiltrirten Flüssigkeit kein Mangan mehr nachweisbar ist. Dies findet statt, wenn nicht nur alles Mangan in Oxydul verwandelt worden ist, sondern bereits ein Ueberschuss von Kalkhydrat vorhanden ist. Im Allgemeinen braucht man zur Erreichung des bezeichneten Punktes auf 1 Mol. Mangan 1,15—1,45 Mol. Kalk. Während fortwährenden Einleitens von Luft wird nun noch so viel Kalk zugesetzt, dass im Ganzen 1,5—1,6 Mol. Kalk auf 1 Mol. Mangan kommen, dass also nach Abzug des zur Bildung von Chlorcalcium erforderlichen Kalks nur etwa $^1/_2$ Mol. Kalk nebst 1 Mol. Mangan in dem erzeugten Schlamme vorhanden ist. Dieser, anfangs von weisser Farbe, wird unter fortwährendem Einblasen von Luft allmälig schwarz. Man bedarf bei einer Cylinderbeschickung, welche 2500 Pfd. Braunstein liefern soll, zur fast vollkommenen Oxydation etwa 175,000 Kubikfuss Luft und eines Zeitaufwandes von 5 Stunden. Pro Pfund MnO_2 sind demnach 70 Kubikfuss Luft erforderlich, von deren Sauerstoff 14,8 Proc. wirklich zur Verwendung gelangen.

Die Vortheile, welche das **Weldon**'sche Verfahren bietet, sind nach seinem Erfinder folgende: Der Salzsäureverbrauch ist ein geringerer als bei Anwendung von natürlichem Braunstein, so dass, wenigstens in England,

bei Anwendung des Weldon'schen Verfahrens vier Tonnen Chlorkalk mit derselben Menge Salzsäure darzustellen sind, welche nach dem alten Verfahren für drei Tonnen erforderlich war. Für Deutschland und den Continent überhaupt mag dieses Verhältniss ein weniger günstiges sein, da das in England gebräuchliche Verfahren, das Chlor aus grossen Apparaten durch Einleiten von Dampf zu entwickeln, weniger ökonomisch ist, als das continentale, bei welchem kleine Chlorentwickler von aussen erhitzt werden. Allein selbst für den Continent ergiebt sich noch für das alte und das neue Verfahren ein Unterschied im Salzsäureverbrauch zu Gunsten des Weldonprocesses. Den Salzsäureconsum für eine Tonne Chlorkalk giebt Weldon zu 3301 Kilogrm. Säure von 21° B. an. Ein zweiter Vorzug des Processes liegt darin, dass die Rückstände in einer ganz neutralen Chlorcalciumlauge bestehen, welche man allerwärts ohne Schaden weglaufen lassen kann, während bei dem alten Verfahren die minder unschuldige saure Manganlauge und die aus den Entwicklern schwierig zu entfernenden festen Braunsteinrückstände erhalten werden. Ferner ist die für Weldon's Verfahren erforderliche Arbeitskraft geringer als bei der Chlorentwickelung aus Braunstein und die Arbeiter werden weit weniger durch Chlor belästigt. Denn da sowohl die Agentien: Manganschlamm, Kalkmilch, Salzsäure, als auch die Rückstände Flüssigkeiten sind, so fällt alles Oeffnen der Entwickler und das Herauskrücken der festen Rückstände, also auch jede Gelegenheit zur Verunreinigung der Atmosphäre in dem Gebäude, in welchem die Entwickler stehen, durch Chlor weg. Um die Entwickler zu beschicken oder sie zu entleeren, genügt das einfache Oeffnen von Hähnen. Endlich arbeitet man mittelst des Weldonprocesses weit schneller als nach dem alten Braunsteinverfahren und bedarf einer geringeren Anzahl von Sandsteinapparaten. Letzterer Vortheil wird allerdings durch den bedeutenden Oxydationsapparat überwogen. Die Leistungsfähigkeit eines Sandsteinapparates war nach dem alten Verfahren $1^1/_4$ Tonne Chlorkalk die Woche, während nach Weldon's Verfahren in einer Fabrik in Newcastle ein Sandsteinapparat 45 Tonnen Chlorkalk liefert. Was die Zeitdauer der Oxydation des Manganoxyduls anlangt, so beträgt dieselbe in der genannten Fabrik vier Stunden für 2500 Kilogrm. MnO_2. Es werden also während einer Stunde nahezu 115 Kilogrm. Sauerstoff absorbirt.

Die Kosten des Verfahrens in England im Vergleich zu dem Braunsteinprocess sind aus folgenden Angaben Weldon's ersichtlich:

Weldon-Process:	Braunstein-Process:
Arbeitslöhne 10—17 s.	Arbeitslöhne 2 Pfd. Sterl.
Kohlen 750 Kilogrm.	Braunstein 6 Pfd. Sterl.
Kalk 1400 Kilogrm.	Kalk 700 Kilogrm.
Kalkstein (zum Sättigen der überschüssigen Säure) 250 Kilogrm.	

für je eine Tonne Chlorkalk.

Nach vollendeter Oxydation wird der schwarze Manganschlamm in Klärgefässe übergeführt, in welchen man ihn so weit absetzen lässt, dass man sein Volum durch Abheben der überstehenden Chlorcalciumlauge auf die

Hälfte reduciren kann. Der so concentrirte Schlamm, welcher in 1 Kubikfuss etwa 4 Pfd. Mangansuperoxyd enthält, wird behufs Chlorentwickelung wieder in die dazu bestimmten Gefässe abgelassen.

Die Verbreitung des Weldon'schen Verfahrens ist sehr in der Zunahme begriffen. Im Anfange des Jahres 1874 wurden danach in England 50,000 Tonnen Chlorkalk das Jahr producirt und für weitere 50,000 sind Apparate im Bau begriffen. Demnach werden in England am Ende dieses Jahres 100,000 Tonnen Chlorkalk pro Jahr nach dem Weldon'schen Verfahren producirt werden, während bisher die Jahresproduktion (nach dem Braunsteinverfahren) nur 90,000 Tonnen betrug. In Deutschland arbeitet die chemische Fabrik der Silesia in Saarau schon seit mehreren Jahren vortheilhaft nach dem in Rede stehenden Verfahren. In Belgien ist die Fabrik von St. Marie d'Oignies bei Charleroi im Begriff, den Process einzuführen, in Frankreich gleicher Weise die Compagnie von St. Gobain, während Merle, Kuhlmann und andere Fabrikanten bereits darnach arbeiten. In Saarau, wo, wie bereits erwähnt, der Weldonprocess seit mehreren Jahren eingeführt ist, arbeitet man ganz in der Weise, wie oben der Process geschildert wurde. Man braucht dort an Kalk für die Regeneration auf 1 Ctr. Chlorkalk 70 bis 75 Pfd. inclusive des bei der Bereitung der Kalkmilch unbrauchbar werdenden Absatzes. Um für 50 Ctr. Chlorkalk Mangansuperoxyd zu regeneriren, bedarf man eines 5—5 $^1/_2$ Stunden langen Einblasens von Luft und verwandelt dadurch 75—80 Proc. des vorhandenen Mangans in Superoxyd. Die Luftpumpe, welche hierbei zur Anwendung kommt, arbeitet mit 35 Pferdekräften und besitzt einen Cylinder von 28 Zoll Durchmesser und 3 Fuss Höhe. Der Kolben macht in der Minute 40 Hube (von Kulmitz). Der Verlust an Mangansuperoxyd beträgt in Saarau ungefähr 10 Proc. Das mitgetheilte Verfahren der Regeneration der Manganrückstände hat noch einen Mangel. Es wird nämlich ein Theil der aufgewendeten Salzsäure dazu verbraucht, den Kalk des Calciummanganits zu sättigen und beide, Kalk und Salzsäure, muss der Fabrikant zumeist als fast vollkommen werthloses Chlorcalcium weglaufen lassen. Um diesen Uebelstand zu umgehen, hat Weldon eine Modification seines Verfahrens ausgearbeitet, welche gestattet, von dem in der Salzsäure enthaltenen Chlor bis 62 Proc. als freies Chlor zu erhalten, während nur wenig Chlorcalcium als Nebenprodukt gewonnen wird. Er erreicht dies dadurch, dass er zur Zersetzung der Manganlauge nicht Kalk, sondern Magnesia[1]) anwendet. In dieser Modification nimmt der Weldon-Process folgende Gestalt an: Die von der Chlorentwickelung aus Magnesiummanganit, dem Braunsteinregenerationsprodukt des Processes, herstammende Lauge, in welcher Magnesiumchlorid und Manganchlorür enthalten sind, wird anfangs in einer Schale, zuletzt in einer Art Muffel verdampft, während fortwährend Luft hindurchgeleitet wird. Gegen Ende des Abdampfens entwickelt sich aus dem Magnesiumchlorid unter dem Einflusse

1) Vergl. Jahresbericht 1871 p. 252 u. 1873 p. 268. (Ich hebe hier wiederholt hervor, dass unter Umständen Baryt noch weit vortheilhafter ist als Magnesia. Siehe Jahresbericht 1870 p. 182. R. Wr.)

des Wassers Salzsäure, welche condensirt wird. Nachdem die Lauge zu einer bestimmten Consistenz verdampft ist, krückt man die Salze auf einen Herd, auf welchem sie unter Ueberleiten von Luft geröstet werden. Hierbei tritt mit Luft verdünnter Chlor auf, welcher in einem Thurm an Kalkmilch gebunden wird, und Magnesiummanganit bleibt zurück. Letzteres wird zur Entwickelung von Chlor aus Salzsäure benutzt und macht hierauf als Manganchlorür und Chlormagnesium denselben Process durch. Die gegen Ende des Abdampfens der Lauge auftretende Salzsäure ist gerade hinreichend, um aus der Chlorkalklösung, in welche das verdünnte, vom Rösten des Abdampfrückstandes herrührende Chlor verwandelt worden ist, concentrirtes Chlor zu entwickeln. Hiernach geht nun derjenige Theil der Salzsäure verloren, welcher zur Zersetzung des Chlorkalkes verbraucht wird, während 62 Proc. des Gesammtchlors, welches als Salzsäure in den Process eingeht, als freies Chlor gewonnen wird. Es ist auf diese Weise möglich, eine Tonne Chlorkalk mit der aus 14 Ctr. Kochsalz gewonnenen Salzsäure darzustellen. Die Magnesia und das Mangan werden nicht verbraucht, sondern spielen nur die Rolle der Sauerstoffübertragung auf die Salzsäure.

Chlorkalk. Die Arbeit Göpner's über den Chlorkalk, über welche im vorigen Jahresberichte referirt wurde [1]), hat von verschiedenen Seiten Angriffe auszuhalten gehabt. Leider ist in der Hitze des Gefechtes auf beiden Seiten der Streiter nicht immer der objektive Standpunkt eingehalten worden, was im Interesse der Würde der Wissenschaft tief zu beklagen ist.

Die ersten Angriffe erfuhr Göpner durch C. Schorlemmer [2]), welcher den Ansichten Göpner's über das Wesen des Chlorkalkes durchaus nicht beistimmt, indem er daran festhält, dass in letzterem in der That chlorige (wohl unterchlorige) Säure enthalten sei. Roscoe zeige diesen Versuch jedes Jahr in seinen Vorlesungen und dessen Praktikanten haben denselben hundert Mal wiederholt. Er selbst habe zur Entscheidung der Frage Lösungen von Chlorkalk mit verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure destillirt und die Destillate mit Quecksilber geschüttelt. In jedem Falle erhielt er eine reichliche Ausscheidung des braunen Oxychlorides, das alle die von Wolters beschriebenen Eigenschaften besass, und die Lösung enthielt stets eine kleine Menge von Quecksilberchlorid.

Dem in der vorhergehenden Notiz Ausgesprochenen widerspricht C. Göpner [3]). Um durch Zersetzung von Chlorkalk unterchlorige Säure, falls solche darin enthalten ist, zu erhalten, ist die Auswahl unter den Mineralsäuren eine beschränkte, da Salzsäure und Salpetersäure absolut nicht zu gebrauchen sind. Denn falls bei der Zerlegung durch Salzsäure unter-

---

1) Jahresbericht 1873 p. 275.

2) C. Schorlemmer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1873 p. 1509; Polyt. Centralbl. 1874 p. 203; Chem. Centralbl. 1874 p. 275; Chemic. News 1874 XXIX Nr. 739 p. 47; Nr. 748 p. 146.

3) C. Göpner, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 270; Polyt. Centralbl. 1874 p. 602; Chem. Centralbl. 1874 p. 275; Chemic. News 1874 XXIX Nr. 759 p. 264.

chlorige Säure auftreten könnte, so würde dieselbe augenblicklich durch die mitanwesende überschüssige Salzsäure in Chlor und Wasser zerfallen. Andererseits bleibt zu bedenken, dass Salpetersäure, ihrer oxydirenden Eigenschaften wegen, sehr leicht im Stande sein wird, das im nascirenden Zustande befindliche Chlor in unterchlorige Säure zu verwandeln. Verf. wählte daher Schwefelsäure zur Wiederholung seiner Versuche, und er bestätigte von Neuem, dass durch Destillation des frisch bereiteten trocknen Chlorkalkes mit so viel verdünnter oder auch concentrirter Schwefelsäure, dass das nach älteren Anschauungen in demselben befindliche unterchlorigsaure Calcium nicht vollständig zersetzt werden konnte, nur Chlor und keine Spur von unterchloriger Säure nachzuweisen war. Ganz anders verhielt sich ein älteres, der Zersetzung durch atmosphärische Luft preisgegebenes und ein fabrikmässig erzeugtes, feuchtes Präparat. Beide lieferten, auf die vorhin angegebene Weise behandelt, neben viel Chlor grössere Mengen von unterchloriger Säure. Uebrigens bezieht sich Verf. auf die Mittheilung von Richters und Juncker (siehe *unten*). C. Schorlemmer[1]) hat nun, um die vorliegende Frage zu klären, F. Kopfer veranlasst, Untersuchungen über die Einwirkung von Mineralsäuren auf Chlorkalk anzustellen, aus denen sich bis jetzt ergeben hat, dass das Präparat selbst in frisch bereitetem Zustande immer beträchtliche Mengen unterchloriger Säure enthält. Hierdurch erklärt er Göpner's letzte Behauptung für ebenso unrichtig als die früheren.

Von grosser Bedeutung für die Erkenntniss der Natur des Chlorkalkes sind die von E. Richters[2]) u. G. Juncker (von der Silesia bei Saarau) gelieferten Beiträge, die wir nachstehend im ausführlichen Auszuge wiedergeben.

Die in den letzten Jahren veröffentlichten Arbeiten über die chemische Constitution des Chlorkalkes haben fast ohne Ausnahme zu dem Ergebniss geführt, dass der Chlorkalk nicht ein Gemenge von unterchlorigsaurem Kalk und Chlorcalcium (mit überschüssigem Aetzkalk), sondern eine aus Chlor und Kalk bestehende Verbindung sei. Zu diesem Ergebniss ist neuerdings auch Göpner gelangt. Es sei Dem gegenüber eine eigenthümliche Erscheinung, dass in den verbreitetsten neueren Lehrbüchern der Chemie diese moderne Auffassung gleichsam nur historisch erwähnt wird, während alle Eigenschaften des Chlorkalkes vom Standpunkte der älteren Hypothese betrachtet und erläutert werden. Der Grund davon liege wahrscheinlich darin, dass die Beweisführung für die neue Theorie doch noch an allerlei Schwächen leidet und mehrfach zu Bedenken anregt, die es als rathsam erscheinen lassen, vorläufig noch an der älteren Hypothese festzuhalten, zumal dieselbe fast alle Eigenthümlichkeiten des Chlorkalkes befriedigend zu erklären vermag.

---

1) C. Schorlemmer, Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1874 p. 682; Chem. Centralbl. 1874 p. 402.

2) E. Richters und G. Juncker, Dingl. Journ. CCXI p. 31; Polyt. Centralbl. 1874 p. 509; Chem. Centralbl. 1874 p. 98; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 7 p. 328.

Die Verf. unterwerfen nun im Nachfolgenden das auf die Constitution des Chlorkalkes bezügliche Material einer kritischen Sichtung und suchen die Beweisführung für die Richtigkeit der neueren Auffassung zu ergänzen, und auf diese Weise dazu beizutragen, derselben eine allgemeinere Anerkennung zu verschaffen, als sie bisher, namentlich in den Compendien der Chemie, gefunden hat. Sie halten sich zu dieser Arbeit um so mehr berufen, als sie beim Beginn ihrer Untersuchung, welche in der chemischen Fabrik Silesia bei Saarau ausgeführt wurden, stark für die ältere Ansicht eingenommen, und entschlossen waren, dieselbe Schritt für Schritt zu vertheidigen und nicht ohne genügenden Grund aufzugeben. Dass sie am Ende dennoch diese Ansicht aufgeben und sich aus voller Ueberzeugung der modernen Anschauung anschliessen mussten, dürfte für dieselbe ein nicht ganz bedeutungsloses Argument abgeben.

Nach der Entdeckung der unterchlorigen Säure durch Balard hielt man, wie bekannt, den Chlorkalk allgemein für ein Gemenge von Chlorcalcium, unterchlorigsaurem Kalk und Kalkhydrat, welches sich folgender Formel entsprechend bilde: $2\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 + x\,Ca(OH)_2 = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O + x\,Ca(OH)_2$. Kolb[1]) gab dagegen seinem „*Chlorure de chaux type*“ folgende Formel $2\,Ca(OH)_2Cl_2 + Ca(OH)_2$. Nach ihm ist Wasser ein constituirender Bestandtheil der bleichenden Verbindung des Chlorkalkes, und diese ist mit Kalkhydrat, welches durch Chlor nicht weiter afficirt wird, verbunden, wie die Formel andeutet. Odling schreibt die Formel für Chlorkalk $Ca\left\{\begin{matrix}ClO\\Cl\end{matrix}\right.$; er betrachtet denselben als Kalk, in welchem der bivalente Sauerstoff zur Hälfte durch das einwerthige Chlor, zur anderen Hälfte durch das ebenfalls einwerthige Molekül ClO vertreten ist. Göpner giebt der bleichenden Verbindung im Chlorkalk die Formel $CaO\,Cl_2$. Die Frage, ob dieselbe zugleich Wasser enthalte, lässt er unerörtert; dagegen spricht er sich bestimmt darüber aus, dass der Aetzkalk und das Chlorcalcium blos mechanische Gemengtheile des Chlorkalkes seien. Die von Kolb, Odling und Göpner aufgestellten Formeln lassen den Chlorkalk, resp. dessen bleichenden Bestandtheil als eine aus den Elementen Ca, O und Cl zusammengesetzte ternäre Verbindung, theils mit, theils ohne Wasser und Kalkhydrat als constituirende Bestandtheile, erscheinen, während nach der älteren Anschauung Chlorcalcium und unterchlorigsaurer Kalk fertig gebildet in dem Präparate enthalten sind.

Die Verf. suchen nun, an die Erörterung des zuletzt angedeuteten Punktes anknüpfend, die Fragen zu beantworten, ob die bleichende Verbindung des Chlorkalkes unzersetzt von Wasser aufgenommen wird oder nicht, aus welchen Quellen das im Chlorkalk als zufälliger Gemengtheil auftretende Chlorcalcium hervorgeht, von welcher Bedeutung für die Eigenschaften des Chlorkalkes es ist, und endlich, auf welche Weise sich der stetige Gehalt des letzteren an Kalkhydrat erklären lässt.

I. Die Annahme, dass der Bleichkalk ein Gemenge von unterchlorig-

---

1) Jahresbericht 1868 p. 207.

saurem Kalk und Chlorcalcium sei, wurde wohl zunächst durch die Beobachtung erschüttert, dass bei der Behandlung desselben mit einer zur Zersetzung des Hypochlorits unzureichenden Menge freier Säure nicht, wie man erwarten sollte, unterchlorige Säure, sondern Chlor frei wird.

Nach Kolb wird ein Chlorkalk, der *rigoureusement sec*, d. h. der Formel 2 ($Ca(OH)_2 Cl_2 + Ca(OH)_2$ entsprechend zusammengesetzt ist, durch Kohlensäure vollständig zersetzt, und zwar unter Freiwerden allen Chlors und Bildung von kohlensaurem Kalk. Aus dem feuchten Chlorkalk entwickele sich dagegen unter denselben Bedingungen Unterchlorigsäure. Chlorwasserstoffsäure mache stets Chlor frei; es bilde sich zwar anfangs unterchlorige Säure, die ihrerseits dann wieder durch die Chlorwasserstoffsäure selbst sofort zu Chlor und Wasser zersetzt werde. Schwefelsäure entwickele, wie schon Gay-Lussac gefunden, Unterchlorigsäure, wenn man sie verdünnt, Chlor, wenn man sie concentrirt auf den Chlorkalk einwirken lasse. Nach Göpner wird bei der Behandlung des (trockenen?) Chlorkalkes mit Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Kohlensäure, nur Chlor frei, und niemals unterchlorige Säure. Durch Behandlung mit Kohlensäure ist nach ihm eine vollständige Zersetzung nicht zu erreichen. Beim Einleiten von Kohlensäure in eine Chlorkalklösung tritt gleichfalls vorzugsweise Chlor auf, nebenbei allerdings auch etwas unterchlorige Säure, diese indessen nur als secundäres Zersetzungsprodukt, welches durch die Einwirkung des freigewordenen Chlors auf den gefällten kohlensauren Kalk gebildet wird.

Auf die vielen Widersprüche dieser Angaben sei wohl kaum besonders aufmerksam zu machen. Nach Kolb wird der trockene Chlorkalk durch Kohlensäure vollständig, nach Göpner nur unvollständig zersetzt. Nach Kolb entwickelt sich unter den gleichen Bedingungen aus dem feuchten Chlorkalk (oder bei der Einwirkung von Feuchtigkeit) unterchlorige Säure, nach Göpner zunächst nur Chlor. Nach Kolb machen Mineralsäuren unter Umständen unterchlorige Säure frei, nach Göpner wiederum nur Chlor.

Verff. unternehmen es nun, diese scheinbar widersprechenden Angaben zu erklären, theilen aber zuvor ihre eigenen Beobachtungen mit.

a) Der Chlorkalk, dessen Zusammensetzung dem „*Chlorure de chaux type*" Kolb's entspricht, ist durch trockene Kohlensäure so gut wie unzersetzbar. Ueber 1 Grm. eines solchen Präparates wurde 8 Tage lang ein Strom von Kohlensäure geleitet. Es entwichen zwar anfangs geringe Mengen Chlor, die durch angefeuchtetes Jodkaliumstärkepapier deutlich nachgewiesen werden konnten; dieselben waren aber so unbedeutend, dass bei der nachfolgenden Untersuchung weder durch arsenigsaures Natron, noch durch Silberlösung nach vorhergegangener Behandlung des Chlorkalkes mit Ammoniak, eine nachweisbare Abnahme des Chlorgehaltes desselben constatirt werden konnte.

Derselbe Chlorkalk, mit 10 Proc. Wasser angefeuchtet, gab bei der Behandlung mit Kohlensäure neben Chlor gleichzeitig unterchlorige Säure.

b) 1 Grm. frisch bereiteter Chlorkalk mit 34,6 Proc. bleichendem Chlor und 27,4 Proc. Kalkhydrat wurde trocken 50 Kubikcentim. Wasser ein-

getragen, welche zuvor mit 27,0 Kubikcentim. $^1/_2$ Normalschwefelsäure versetzt waren. (Die letztere genügte um das freie Kalkhydrat und $^4/_5$ des hypothetischen unterchlorigsauren Kalkes zu zersetzen.)

Bei der darauf folgenden Destillation war in dem Destillate nur Chlor, ohne unterchlorige Säure nachweisbar.

Dasselbe Resultat erhielten die Verff., als die Säure unverdünnt, und endlich auch als statt der Schwefelsäure $^1/_2$ Normalsäure angewendet wurde. Es ist wohl einleuchtend, dass, wenn es gelänge trockenen Chlorkalk vollständig durch Kohlensäure zu zersetzen, von dem Vorhandensein von Chlorcalcium in dem Präparate nicht mehr die Rede sein könnte. Ein besserer Beweis für die Unrichtigkeit der älteren Anschauung könnte, meinen die Verff., überhaupt nicht beigebracht werden.

Dagegen sind die Resultate der Versuche, den Chlorkalk mit starken Mineralsäuren (Schwefelsäure und Salzsäure) zu zersetzen, kaum als maassgebend zu betrachten, denn einestheils ist nicht abzusehen, wesshalb nicht das hypothetische Chlorcalcium und der unterchlorigsaure Kalk gleichzeitig zersetzt werden sollten, in welchem Falle nur Chlor frei werden könnte, und andererseits lässt sich das Auftreten von Chlor auch noch auf andere Weise erklären, ohne dass man genöthigt wäre, die Gegenwart von unterchlorigsaurem Kalk und Chlorcalcium auszuschliessen. Alle diese Bedenken würden dagegen als beseitigt zu betrachten sein, wenn es gelänge die vollständige Zersetzung des Chlorkalkes unter Entbindung von allem oder fast allem darin enthaltenen Chlor durch eine Säure zu bewerkstelligen, die ebenso wenig wie die Kohlensäure das Chlorcalcium zu zersetzen vermag. Diess gelingt in der That mit einer mässig verdünnten Lösung von *Phosphorsäure*, welche aus Chlorcalcium keine Spur von Salzsäure frei macht, wovon man sich leicht durch das Experiment überzeugen kann.

c) 1 Grm. des oben erwähnten trockenen Chlorkalkes wurde in einem Retörtchen mit 100 Kubikcentim. einer 4 Proc. $3\,HO, PO_5$ enthaltenden Phosphorsäurelösung versetzt. Die stark sauer reagirende Flüssigkeit wurde destillirt.

20 Kubikcentim. des Destillates mit $^1/_{10}$ arsenigsaurem Natron titrirt, erforderten 2 Kubikcentim. Weitere 20 Kubikcentim. mit NH_3 versetzt, abgedampft und darauf unter Zusatz von Chlor mit $^1/_{10}$ Silberlösung titrirt, erforderten 4,2 Kubikcentim. der letzteren. Es war also in dem Destillat nur Kaliumchromat ohne eine nachweisbare Menge unterchlorige Säure vorhanden.

Verff. heben bei dieser Gelegenheit hervor, dass die so eben angegebene Methode zur Unterscheidung der unterchlorigen Säure von Chlor, der von Wolters mitgetheilten, auf welche Göpner ein so grosses Gewicht legt, ihrer Zuverlässigkeit wegen bei Weitem vorzuziehen sei. Denn da die Zersetzung nach den Formeln

$$\text{a) } Cl_2O + As_2O_3 + H_2O = As_2O_5 + 2\,HCl;$$
$$\text{b) } 2\,Cl_2 + As_2O_3 + 2\,H_2O = As_2O_5 + 4\,HCl;$$
$$\text{c) } AgNO_3 + NH_4Cl = AgCl + NH_4NO_3$$

verläuft, so sind Chlor oder unterchlorige Säure auf die angegebene Weise sehr leicht zu unterscheiden. Schüttelte man dagegen nach Wolters die Flüssigkeiten mit Quecksilber, so erhielten die Verff., auch wenn nur Chlor zugegen war, stets einen durch fein zertheiltes Quecksilber grau gefärbten Niederschlag von Chlorür, der eine etwaige Beimengung des braunen Niederschlages, den unterchlorige Säure hervorbringt, nur sehr schwer erkennen lässt.

d) Ferner wurde 1 Grm. des Chlorkalkes mit 20 Kubikcentim. einer 20-procentigen Phosphorsäure in einem Kölbchen versetzt und so lange gekocht bis aller Chlorgeruch verschwunden war; mit Silberlösung gefällt, gab die Flüssigkeit 0,077 AgCl = 2,99 Proc. CaCl, die als zufälliger Gemengtheil im Chlorkalk vorhanden gewesen sind. Wäre derselbe ein Gemenge aus unterchlorigsaurem Kalk und Chlorcalcium gewesen, so hätten von letzterem mindestens 27,04 Proc. gefunden werden müssen [1]).

Nach diesen Ergebnissen kann es durchaus nicht mehr zweifelhaft sein, dass in dem frisch bereiteten Chlorkalk unterchlorigsaurer Kalk und Chlorcalcium als constituirende Bestandtheile nicht zugegen sind.

II. Scheint es somit nach der Meinung der Verff. sicher, dass derselbe in der That als eine Verbindung von Chlor mit Kalk anzusehen ist, so fragt es sich weiter, ob dieselbe unverändert von Wasser gelöst wird, oder, ob sie sich unter dem Einfluss desselben in Chlorcalcium und unterchlorigsauren Kalk zersetzt. Der letzteren Ansicht ist Kolb, während aus den Ausführungen Göpner's hervorgeht, dass er auch in der Lösung keinen unterchlorigsauren Kalk annimmt. Es ist nicht zu verkennen, dass die Ansicht Kolb's eine gewisse Stütze in der namentlich von Fresenius u. Rose [2]) näher ermittelten Thatsache findet, dass bei der Behandlung des trockenen Chlorkalkes mit Wasser zuerst vorwiegend unwirksames Chlor (Chlorcalcium) und erst später bleichendes Chlor (unterchlorigsaurer Kalk) in Lösung tritt.

Die Erscheinung lässt sich indessen ebensowohl mit Göpner durch die Annahme erklären, dass das im Bleichkalk als zufälliger Bestandtheil auftretende Chlorcalcium als leichtlöslichste Verbindung zuerst vom Wasser aufgenommen wird, wie durch das von anderer Seite unterstellte Zerfallen des Körpers $CaOCl_2$ in $Ca(ClO)_2$ und $CaCl_2$, obwohl nicht zu verkennen ist, dass die erst erwähnte Auffassung einen verhältnissmässig sehr bedeutenden Gehalt des Chlorkalkes an Chlorcalcium zur Voraussetzung hat. Noch werthloser für die Entscheidung der Frage sind die von Kolb hervorgehobenen Unterschiede, welche der trockene Chlorkalk einerseits, und seine Lösung andererseits in ihrem Verhalten zu Chlor, beim Erwärmen und unter dem Einflusse des Sonnenlichtes wahrnehmen lassen sollen. Denn, wenn man

1) In manchen Chlorkalken, namentlich älteren, wurde der Gehalt an Chlorcalcium erheblich höher — bis zu 7,7 Proc. — gefunden, doch blieb die Menge desselben stets weiter hinter derjenigen zurück, die hätte vorhanden sein müssen, wenn der Chlorkalk wirklich ein Gemenge von unterchlorigsaurem Kalk und Chlorcalcium gewesen wäre.

2) Jahresbericht 1861 p. 178.

auch die Richtigkeit dieser Beobachtungen durchweg zugeben wollte, so würden sie doch nichts beweisen, da schon das blosse Vorhandensein von Wasser die erwähnten Verschiedenheiten sehr begreiflich erscheinen lässt.

Von entscheidender Bedeutung, namentlich in Verbindung mit den Beobachtungen von Fresenius und Rose, würde dagegen das Freiwerden von unterchloriger Säure bei der Zersetzung von Chlorkalklösung mit Mineralsäuren (z. B. Schwefelsäure) sein; bekanntlich weichen aber die Angaben der verschiedenen Beobachter in dieser Beziehung sehr von einander ab. Die Verff. wollen wiederum zuerst die wichtigsten ihrer eigenen Versuche kurz mittheilen und hierdurch zugleich den Schlüssel zur Erklärung der widersprechenden Beobachtungen Kolb's und Göpner's zu geben versuchen.

Versetzt man eine verdünnte, filtrirte Chlorkalklösung mit soviel freier Säure (Schwefelsäure, Phosphorsäure), dass alles etwa vorhandene Hypochlorit noch nicht vollständig zersetzt wird, oder leitet man Kohlensäure in dieselbe, so entwickelt sich, nach ihren Beobachtungen, anfangs nicht der geringste Chlorgeruch; die Flüssigkeit riecht eben wie eine verdünnte Lösung von unterchloriger Säure. Destillirt man nun sofort nach dem Zusatz der Säure, so erhält man nur oder fast nur unterchlorige Säure.

Lässt man dagegen die Flüssigkeit eine Weile stehen, so stellt sich ein deutlicher Geruch nach Chlor ein und letzteres findet sich dann auch neben unterchloriger Säure im Destillat. — Nimmt man endlich die Destillation erst einige Tage nach dem Zusatz der Säure vor, so erhält man ausschliesslich Chlor; die früher vorhandene unterchlorige Säure ist vollkommen aus der Flüssigkeit verschwunden, in welcher sich jetzt ausser Chlorcalcium beträchtliche Mengen chlorsaurer Kalk nachweisen lassen. Diese eigenthümlichen Erscheinungen sind durch die Fähigkeit der freien Unterchlorigsäure bedingt, unterchlorigsaure Salze unter Entbindung von Chlor in chlorsaure Salze umzuwandeln, und zwar verläuft der Process nach folgender Formel:

$$\alpha)\ 5\,Ca(ClO)_2 + 4\,H_2SO_4 = 4\,CaSO_4 + Ca(ClO)_2 + 4\,Cl_2O + 4\,H_2O$$
$$\beta)\ Ca(ClO)_2 + 4\,Cl_2O = Ca(ClO_3)_2 + 4\,Cl_2$$

Die Verff. beabsichtigen bei einer anderen Gelegenheit diese Vorgänge eingehender zu erörtern und beschränken sich desshalb hier nur auf die Mittheilung folgender leicht zu wiederholender Versuche.

a) 50 Kubikcentim. einer Lösung von Chlorkalk, welche 2,5 Grm. des letzteren mit 34,6 Proc. bleichendem Chlor enthielt, wurde mit 19,5 Kubikcentim. $^1/_2$ Normalschwefelsäure versetzt und destillirt.

10 Kubikcentim. des Destillates mit arsenigsaurem Natron titrirt, gebrauchten 3,0 Kubikcentim.

Weitere 10 Kubikcentim. mit Ammoniakflüssigkeit eingedampft und unter Zusatz von $KOCrO_3$ mit $^1/_{10}$ Silberlösung titrirt, erforderten von letzterer 3,1 Kubikcentim. Das Destillat enthielt demnach fast nur unterchlorige Säure.

b) 50 Kubikcentim. derselben Lösung wurden mit der gleichen Menge Schwefelsäure versetzt. Schon nach 2 Stunden stellte sich ein deutlicher Chlorgeruch ein, der stetig an Intensität zunahm. Nach 2 Tagen wurde

destillirt. 10 Kubikcentim., mit arsenigsaurem Natron titrirt, erforderten 1,2 Kubikcentim. 10 Kubikcentim. wie vorhin mit Silberlösung titrirt, gebrauchten 2,2 Kubikcentim. Es war also fast nur Chlor übergegangen. Der Rückstand von der Destillation enthielt kein Chlor mehr; als derselbe mit Eisendoppelsalz und Salzsäure versetzt, aufgekocht und darauf mit chromsaurem Kali titrirt wurde, waren von dem Eisensalz 5,679 Grm. oxydirt worden, was einem Gehalt von 0,25 Grm. $CaOClO_5$ in der Flüssigkeit entspricht. Die ursprüngliche Chlorkalklösung war frei davon.

Wenn der Leser die angegebene Einwirkung der unterchlorigen Säure auf den unterchlorigsauren Kalk in Betracht zieht, so wird ihn das anscheinend Widersprechende in den Angaben Kolb's und Göpner's nicht mehr überraschen; denn es ist ganz klar, dass man bei der Zersetzung einer Chlorkalkflüssigkeit durch freie Säuren je nach der Art und Weise des Manipulirens bald Chlor, bald unterchlorige Säure, bald beide zugleich erhalten kann. Es ergiebt sich aus dem Gesagten aber auch, dass die ausschliessliche Entwickelung von Chlor bei der Behandlung des trockenen Chlorkalkes mit einer Mineralsäure an sich noch nicht die Abwesenheit von unterchlorigsaurem Kalk beweist, welche die Verff. vielmehr erst durch die mitgetheilten Versuche zweifellos festgestellt zu haben glauben. Ferner dürfte wohl aus den eben mitgetheilten Beobachtungen mit Sicherheit geschlossen werden können, dass die im trockenen Chlorkalk vorhandene bleichende Verbindung sich unter dem Einfluss des Wassers in Chlorcalcium und unterchlorigsauren Kalk zersetzt, welche beide als solche in der Lösung vorhanden sind.

III. Das Chlorcalcium, welches neben der bleichenden Verbindung $CaOCl_2$ als unwesentlicher Bestandtheil in kleinerer oder grösserer Menge in jedem Chlorkalk enthalten ist, entsteht nach Göpner zum Theil durch die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure (von welcher sich das Chlor unter keinen Umständen vollständig befreien lässt) auf das Kalkhydrat, zum Theil ist sein Vorkommen auf den grösseren oder geringeren Gehalt des zur Chlorkalkfabrikation verwendeten Kalkhydrates an kohlensaurem Kalk zurückzuführen, welcher durch Chlor unter Bildung von freier unterchloriger Säure und Chlorcalcium zersetzt wird [1]).

Diese Ursachen der Bildung des Chlorcalciums dürften nach den Verf., wenn auch ohne Zweifel wirksam, doch nicht die einzigen sein. Fast in jedem Chlorkalk, auch in dem frisch bereiteten, lassen sich kleine Mengen von chlorsaurem Kalk nachweisen. Dieselben sind im Allgemeinen um so

---

1) Göpner hat mit Chlorkalksorten operirt, welche 14 Proc. und darüber Chlorcalcium enthielten. Gestützt auf zahlreiche, im Laboratorium der Fabrik Silesia seit einer Reihe von Jahren fast täglich wiederholte Untersuchungen, sprechen die Verff. aus, dass ein so hoher Gehalt an Chlorcalcium in dem frisch bereiteten Präparate äusserst selten vorkomme und sicher nur in missrathenen oder in der Zersetzung begriffenen Fabrikaten anzutreffen sei. In einem fabrikmässig dargestellten, frisch aus den Kammern genommenen, normalen und unzersetzten Chlorkalk, der, wohl bemerkt, bis zur vollständigen Sättigung mit Chlor behandelt sei, werde der Gehalt an freiem Chlorcalcium nur selten 2 Proc. erreichen, gewöhnlich aber noch erheblich geringer sein.

bedeutender, je älter der Chlorkalk ist; ihre Zunahme hält, so weit die Verff. beobachtet haben, gleichen Schritt mit der sogenannten Zersetzung des Chlorkalkes, die namentlich dann eintritt, wenn derselbe längere Zeit in feuchter Luft aufbewahrt wird. In einem Präparate, welches sich unter lebhafter Wärmeentwickelung und massenweisem Auftreten von freiem Chlor zersetzt hatte, fanden die Verff. unmittelbar nach der sogenannten Explosion ausser Kalkhydrat nur Chlorcalcium und chlorsauren Kalk. Das bleichende Chlor war vollständig verschwunden. Die Verff. geben nun die Erklärung für die Bildung des chlorsauren Kalkes und des Chlorcalciums, ohne dieselbe schon jetzt als unbedingt zutreffend und erschöpfend hinstellen zu wollen. Sie gehen von der Thatsache aus,

1) dass die bleichende Verbindung im Chlorkalk der Formel $CaOCl_2$ entsprechend zusammengesetzt ist;

2) dass diese Verbindung sich unter dem Einfluss des Wassers in $CaCl_2$ und $Ca(ClO)_2$ zersetzt. Sie fügen hinzu,

3) dass die Verbindung $Ca(ClO)_2$ sich unter dem Einfluss des Chlors in $CaCl_2$ und $Ca(ClO_3)_2$ zersetzt. Diese Thatsache ist nicht neu; aber die ihr zu Grunde liegenden chemischen Vorgänge, welche die Verff. zum Gegenstande einer anderen Abhandlung zu machen beabsichtigen, sind keineswegs hinreichend studirt worden.

In den obigen Formeln sind nun zwei neue Quellen für die Bildung des Chlorcalciums gegeben, die in der Arbeit Göpner's unberücksichtigt geblieben sind. Denn, da bei der Fabrikation des Chlorkalkes stets Feuchtigkeit ins Spiel kommt, so ist auch anzunehmen, dass sich schon in den Kammern ein kleiner Theil der Verbindung $CaOCl_2$ in Chlorcalcium und unterchlorigsauren Kalk zersetzt, und dass der letztere wiederum durch weiter einwirkendes feuchtes Chlor gleichfalls in Chlorcalcium und chlorsauren Kalk umgewandelt wird.

IV. Die Verff. erörtern endlich die Frage, woher es komme, dass durch einen auch noch so grossen Ueberschuss von Chlor nicht alles Kalkhydrat in die bleichende Verbindung umgewandelt werden kann, dass vielmehr jeder Chlorkalk eine grössere oder geringere Menge Kalkhydrat in freiem Zustande enthält.

Göpner ist bekanntlich der Ansicht, dass das nebenbei entstandene Chlorcalcium durch mechanische Umhüllung das Kalkhydrat der Einwirkung des Chlors entziehe. Er stützt sich darauf, dass er durch Behandlung von Kalkhydrat mit Chlorwasserstoff nur 58 Proc. desselben in Chlorcalcium habe verwandeln können, während die übrigen 42 Proc. intact blieben. Den Verf. scheint es nun, dass die eigenen Zahlen Göpner's das beste Argument gegen dessen Ansicht abgeben; denn wenn 87 Gewichtstheile Chlorcalcium dazu erforderlich waren, um 42 Gewichtstheile Kalkhydrat den Angriffen des Chlorwasserstoffes zu entziehen, so sei schlechterdings nicht zu begreifen, wie 1 Proc. Chlorcalcium und weniger (denn die Mehrzahl der gesättigten Chlorkalke ist nach den Verf. nicht reicher daran) im Stande sein sollten, circa 20 Proc. Kalkhydrat von der Umwandlung in Chlorkalk auszuschliessen. Ueberdies spricht Göpner von einer steinfesten Masse, welche er bei der

Behandlung des Chlorkalkes mit Chlorwasserstoff erhielt, während ein frisch bereiteter Chlorkalk ein trockenes Pulver ist. Die Ansicht Göpner's dürfte hiernach nicht stichhaltig sein.

Nach den Verff. ist der Grund der in Rede stehenden Erscheinung in der zuerst von Graham ermittelten Thatsache zu suchen, dass ein von Feuchtigkeit vollständig freies Kalkhydrat von Chlor nicht im geringsten angegriffen wird und sich demnach auch nicht in Chlorkalk verwandeln lässt. Es ist nun, wie die Verff. im Folgenden zeigen, hierbei für den Erfolg ganz gleichgiltig, ob dem Kalkhydrat das hygroskopische Wasser durch Wärme, resp. durch Austrocknen, oder durch die Gegenwart einer Substanz entzogen wird, welche zum Wasser ein grösseres Anziehungsvermögen hat, als das Kalkhydrat selbst.

Das letztere gehört keineswegs zu den hygroskopischen Körpern. In einer bei 15° mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre zieht es ca. 1,15 Proc. Wasser an, welches es bei Erwärmen bis auf 60° C. vollständig wieder verliert. Zur Chlorkalkfabrikation wendet man das Kalkhydrat gewöhnlich in einem solchen lufttrockenen Zustande an, in welchem es, der jeweiligen Temperatur, resp. dem Wassergehalt der Luft entsprechend, Feuchtigkeit auf seiner Oberfläche verdichtet hat. Die Menge der letzteren wird selten viel mehr als 1—2 Proc., kaum jemals aber, wie Göpner meint, 8 Proc. betragen, da ein so viel Wasser enthaltendes Hydrat effectiv feucht und für die Chlorkalkfabrikation vollkommen unbrauchbar ist.

Ueber 2 Grm. eines lufttrockenen Hydrates mit 1,25 Proc. Feuchtigkeit wurde langsam 1 Liter Chlorgas geleitet, welches durch feuchten Braunstein, resp. durch Chlorcalcium von Salzsäure und Wasser befreit war. Es nahm hierbei 30,4 Proc. von seinem Gewicht an Chlor auf. Demselben Hydrat wurden darauf 1, 2, 3, 4 und zuletzt 5 Proc. fein zerriebenes Chlorcalcium, welches vorher bei 160° C. getrocknet war, zugemischt. Die Gemische wurden in ganz derselben Weise mit Chlorgas behandelt, wie das reine Hydrat. Es nahmen dabëi auf: das Gemisch mit

1	Proc.	Chlorcalcium	27,1	Proc. Chlor
2	„	„	25,2	„ „
3	„	„	24,0	„ „
4	„	„	24,0	„ „
5	„	„	0,5	„ „

Der Zusatz von 5 Proc. Chlorcalcium war demnach hinreichend, um die Absorptionsfähigkeit des Kalkhydrates so gut wie vollständig aufzuheben. Man wird nicht einen Augenblick darüber im Zweifel sein, dass diese Wirkung lediglich durch die wasserbindende Kraft des Chlorcalciums hervorgebracht wurde, welches dem Hydrat alle Feuchtigkeit entzog und es dadurch zur Aufnahme von Chlor unfähig machte. Von einer einhüllenden Wirkung kann nicht die Rede sein, da beide Körper vollkommen trocken zusammengemischt, in dem Gemenge nur als neben einander liegend gedacht werden können. Charakteristisch für die Wirkung des Chlorcalciums ist es ferner, dass die Aufnahme von Chlor gewissermaassen mit einem Schlage aufhört; ist doch

durch die Untersuchungen von Tschigianjang, Fricke und Reimer[1]) bekannt, dass auch die minimalste Menge Wasser genügt, um die Absorption des Chlors, welche dann in Folge des Freiwerdens von Wasser von selbst weiter vorschreitet, einzuleiten.

Wenn die Verff. zu den mitgetheilten Versuchen zufällig Chlorcalcium als wasserentziehendes Mittel angewendet haben, so soll damit nicht gesagt sein, dass sie das im Chlorkalk nebenbei sich bildende Chlorcalcium im Allgemeinen als die Ursache des Vorkommens von Kalkhydrat in demselben ansehen; die bleichende Verbindung CaOCl ist vielmehr selbst in den meisten Fällen die wasserentziehende Substanz, da ihre Hygroskopicität in der That eine sehr beträchtliche ist.

Um dieselbe comparativ zu bestimmen, brachten die Verff.

a) 5 Grm. frisch bereiteten, über Schwefelsäure getrockneten Chlorkalk, welcher 20 Proc. Kalkhydrat und 80 Proc. der (wasserhaltigen) bleichenden Verbindung enthielt, und

b) 5 Grm. eines gleichfalls über Schwefelsäure getrockneten Gemenges von 20 Proc. Kalkhydrat und 80 Proc. Chlorcalcium unter eine Glasglocke, in welcher die Luft durch eine kleine Schale mit Wasser stets feucht erhalten wurde.

Es hatte absorbirt:

	a) der Chlorkalk:	b) das Gemenge von Kalk und Chlorcalcium:
nach 1 Stunde	0,75 Proc. Wasser	5,00 Proc. Wasser
„ 3 Stunden	2,10 „ „	11,20 „ „
„ 4 „	3,08 „ „	15,48 „ „
„ 5 „	3,88 „ „	19,10 „ „
„ 7 „	4,68 „ „	25,42 „ „
„ 8 „	5,44 „ „	28,56 „ „
„ 9 „	6,16 „ „	33,40 „ „
„ 10 „	6,86 „ „	38,32 „ „
„ 24 „	13,70 „ „	64,00 „ „
„ 48 „	20,14 „ „	89,98 „ „

Hiernach dürfte sich die Hygroskopicität der bleichenden (wasserhaltigen) Verbindung CaOCl zu der des Chlorcalciums ungefähr wie 1 : 5 verhalten. Dass die erstere sich dabei langsam in Chlorcalcium und unterchlorigsauren Kalk zersetzt, halten die Verff. zwar für wahrscheinlich, gleichzeitig aber auch für die Erklärung des Vorkommens von freiem Kalkhydrat im Chlorkalk, wofür nach dem Mitgetheilten in der wasserabsorbirenden Kraft der bleichenden Verbindung selbst der zunächst wirksame Grund zu suchen sein wird, für nebensächlich.

Vorstehende Arbeit von Richters und Juncker hat die Veranlassung zu einem geharnischten Artikel von Fr. Kn.[2]) (in Braunschweig) gegeben, welchem wir das Nachstehende entnehmen. In einer Abhandlung „über das Wesen des Bleichkalkes“ hat C. Göpner[3]) vor einigen Monaten

1) Jahresbericht 1869 p. 208.
2) Fr. Knapp, Dingl. Journ. CCXI p. 461; Polyt. Centralbl. 1874 p. 716.
3) Jahresbericht 1873 p. 275.

Beobachtungen zur Aufklärung der wichtigsten über diesem Fabrikprodukt schwebenden Dunkelheiten veröffentlicht. Dahin gehöre die bis dahin so räthselhafte Erscheinung, die Quelle so vieler Verwirrung in der Anschauung über den Bleichkalk, — die Erscheinung, dass derselbe auch bei jedem Ueberschuss von Chlor in der Darstellung von Chlorcalcium stets freies Kalkhydrat enthält. Göpner habe diese Erscheinung in überzeugender Weise auf den Gehalt des zur Darstellung des Chlorkalkes dienenden Chlorgases an Chlorwasserstoff zurückgeführt; indem dieser die Oberfläche der Kalkpartikel in Chlorcalcium verwandelt, schliesst dieses einen Theil des Kalkes so ein, dass er jeder ferneren Einwirkung des Gasstromes entzogen bleibt.

Diese einfache und natürliche Erklärung Göpner's habe die Billigung der Chemiker der Silesia bei Saarau nicht erlangt.

„Nach den Chemikern der Silesia ist der wesentlichste Umstand, der ihnen gegen die Erklärung Göpner's spricht, „ein verhängnissvoller Zufall, der ihn mit Chlorkalksorten operiren liess, die 14 Proc. und darüber Chlorcalcium enthielten", ein Fall, von dem sie glauben, dass er nur selten und nur in missrathenen oder zersetzten Produkten vorkomme. Ein Betrag von 14 Proc. Chlorcalcium und darüber ist bekanntlich keineswegs unerhört; aber er ist weder eine Voraussetzung der Erklärung Göpner's, noch steht er damit principiell im Widerspruch. Ganz abgesehen davon, ist nun der „verhängnissvolle Zufall", welcher Göpner mit solchen „Chlorkalksorten" operiren liess, lediglich in der Einbildung der Chemiker der Silesia vorhanden." F. K. bemerkt nun, in der Göpner'schen Abhandlung sei nirgends ein Bleichkalk mit 14 Proc. oder mehr Chlorcalcium erwähnt. Den Anlass zu dem von den Chemikern der Silesia begangenen Missgriff habe wahrscheinlich die Stelle der Göpner'schen Abhandlung gegeben, wo gesagt ist, dass bei den ersten Darstellungen von Bleichkalk im Braunschweiger Laboratorium, bei denen das Chlor nicht so vollständig von Chlorwasserstoffgas befreit war, Produkte erhalten wurden, welche auf 100 Gewichtstheile wirksames Chlor 14,68 bis 25,98 Gewichtstheile unwirksames Chlor (im Chlorcalcium) enthielten; denn nur an dieser Stelle finde sich etwas von 14 Proc. Es handle sich aber daselbst nicht um „Bleichkalksorten", sondern um Laboratoriums-Präparate, und es sei daselbst von Chlorcalcium gar nicht die Rede.

Die Chemiker der Silesia sagen ferner (S. 515): „Göpner stützt sich darauf, dass er durch Behandlung von Kalkhydrat mit Chlorwasserstoff nur 58 Proc. desselben in Chlorcalcium habe verwandeln können, während die übrigen 42 Proc. intact blieben." F. K. stellt dies in Abrede, indem er bemerkt, Göpner's Experiment besage lediglich das Eine, dass selbst pures Kalkhydrat mit purer gasförmiger Chlorwasserstoffsäure auch beim grössten Ueberschuss niemals vollkommen gesättigt werden kann; denn die quantitativen Verhältnisse seien von den Nebenumständen des Versuches, dem Gehalt des Hydrates an hygroskopischer Feuchtigkeit, der Zertheilung des Kalkes u. s. w. bedingt.

Wenn die Kritiker weiter einwenden, dass Göpner „von einer steinfesten Masse" spricht, welche er bei der Behandlung des Kalkhydrates mit

Chlorwasserstoff erhielt, während ein frisch bereiteter guter Chlorkalk ein trockenes Pulver ist, so weist F. K. darauf hin, dass Göpner selbst diesen Einwand nicht nur bereits gemacht, sondern auch erledigt hat, indem er das Kalkhydrat mit dem 20fachen Gewicht Quarzmehl zusammenrieb, und mit der Waage nachwies, dass auch in diesem Fall, wo Alles ein loses Mehl bleibt, noch 42 Proc. Kalkhydrat der Sättigung durch Chlorwasserstoffgas entgehen. „Es begreift sich", sagt Göpner, „dass grössere Zertheilung die Wirkung des Chlorcalciums nur mildern, nicht beseitigen kann; denn auch staubförmiges Kalkhydrat besteht immer noch aus Massetheilchen, nicht aus Molekülen."

F. K. bemerkt weiter, die Kritiker der Silesia hätten in Gedanken folgende Regel de tri angesetzt: Wenn 87 Gewichtstheile Chlorcalcium erforderlich waren, um 42 Gewichtstheile Kalkhydrat zu schützen, wie viel braucht man dann zum Schutz des durchschnittlichen Gehaltes des Bleichkalkes an Kalkhydrat, nämlich 20 Proc.? Da seien sie dann zu dem Ergebniss gelangt, dazu würde viel mehr Chlorcalcium gehören, als 1 Proc. Dieses 1 Proc. sei nämlich der Betrag an Chlorcalcium, welchen sie, im Widerspruch mit der Wirklichkeit, für ihre Zwecke im Bleichkalk anzunehmen für gut finden. Der erwähnte Ansatz sei aber ganz unzulässig; man müsse unterscheiden zwischen der Quantität von Chlorcalcium, welche gebildet wird, und der Form, in welcher es sich anlegt und Kalkpartikeln isolirt. Zu Brei gelöschter Kalk ziehe nach Wolters[1]) in einer Atmosphäre von purer Kohlensäure, wenn er darin nicht trocknen könne, auch nach vielen Tagen nicht mehr als $2^1/_2$ Proc. an, weil sich mit der ersten Einwirkung des Gases eine dünne Hülle von Carbonat auf der Oberfläche bilde, hinreichend, die übrigen $97^1/_2$ Proc. Aetzkalk im Innern dauernd zu schützen, gerade so wie das Chlorcalcium beim Bleichkalk.

Nach den Chemikern der Silesia soll der gelöschte Kalk, wie er zur Chlorkalkfabrikation angewendet wird, lufttrocken sein und in diesem Zustande nur selten über 1—2 Proc. hygroskopisches Wasser enthalten; Kalkhydrat soll in mit Wasserdampf gesättigter Atmosphäre „circa 1,15 Proc." Wasser anziehen; Kalkhydrat mit 8 Proc. freiem Wasser soll „effectiv feucht" und darum unbrauchbar sein. F. K. bemerkt hierzu Folgendes: „In einer von uns angestellten Gegenprobe zog reines Kalkhydrat (aus weissem Marmor) an der Luft 3,64 Proc., über Wasser unter einer Glocke bei 16° 6,17 Proc. Wasser an; es bedurfte derselbe Kalk 50 Proc. Wasser, um einen dicken nassen Brei zu bilden. Nach den Kritikern soll ein Kalk mit 8 Proc. Wasser ein unbrauchbar nasses Material sein, während das halbe Gewicht Wasser ihn noch lange nicht in einen Brei, sondern nur in eine sich ballende, an der Gefässwand anhängende Masse verwandelt. Ueber die Brauchbarkeit des Kalkhydrates mit 8 Proc. Wasser sollen sich die Kritiker — sagt F. K. — in dem von einem gewiegten Praktiker herrührenden Artikel „Bleichkalk" im Handwörterbuch der Chemie unterrichten."

Nach der Meinung der Chemiker der Silesia ist der Grund, warum ein

---

1) Jahresbericht 1870 p. 333.

Theil Kalkhydrat sich der Umwandlung in Chlorkalk entzieht, in der Thatsache zu suchen, „dass ein von Feuchtigkeit vollkommen freies Kalkhydrat von Chlor nicht im geringsten angegriffen wird"; bei der Chlorkalkbildung soll nun das Kalkhydrat in den Zustand absoluter Trockenheit durch das Auftreten anderer Substanzen ersetzt werden, welche das Wasser stärker anziehen, als das Kalkhydrat selbst. F. K. bemerkt hierzu Folgendes:

„Vor allen Dingen ist der Vordersatz nicht richtig; denn die wissenschaftlich feststehende Thatsache lautet: der Angriff des Chlors auf Kalkhydrat bedarf schlechterdings der Vermittelung von freiem Wasser, gleichviel aus welcher Quelle dieses dem Process zugeführt werden mag, ob durch feuchtes Kalkhydrat oder durch feuchtes Chlor oder sonst wie. Wenn daher eine im Laufe der Chlorkalkbildung eintretende absolute Austrocknung des Kalkhydrates den Fortgang der Chlorkalkbildung abschneiden sollte, so müsste mindestens — von anderen Bedingungen einstweilen abgesehen — das zugeleitete Chlor absolut trocken sein. Davon ist aber bei dem fabrikmässigen Betrieb auf Chlor schlechterdings keine Rede. Das Chlor wird nur sehr unvollkommen gewaschen, und an Trocknen desselben ist nicht zu denken. Somit zerfällt die ganze Aufstellung von vorn herein in sich selbst, und es läge im Interesse der Sache kein Grund vor, weiter darauf einzugehen, wenn nicht zur Kennzeichnung der Art, wie die Kritiker der Silesia zu Werke gehen, einige Bemerkungen am Platze wären."

„Um ihrer Aufstellung — bis dahin eine blosse Conjectur — eine Art experimenteller Stütze zu geben, bringen die Herren einen einzigen, nicht wiederholten und möglichst unklar gedachten Versuch bei. Abgesehen von der fehlerhaften Logik und Ausführung im Einzelnen, könnte der Versuch im günstigsten Fall nur den längst feststehenden Satz nochmals beweisen: bei absoluter Abwesenheit von Feuchtigkeit keine Chlorkalkbildung. Der Versuch könnte dagegen niemals beweisen, dass bei der Chlorkalkfabrikation in irgend einem Stadium jene absolute Abwesenheit von Feuchtigkeit wirklich zu Stande kommt. Nach der von den Herren citirten, aber sehr oberflächlich studirten Abhandlung von Tschigianjang, Fricke und Reimer[1]) steht fest, dass eine Quantität von 0,4 Proc. Feuchtigkeit des Kalkhydrates im Bereich des Processes für die Bildung des Chlorkalkes hinreicht; dass die Chlorwasserstoffsäure im Chlor auch durch ein 3 Fuss langes Rohr mit Braunstein nicht völlig, sondern nur so weit entfernt werden kann, dass immer noch eine Gewichtszunahme von gegen 1 Proc. des Kalkhydrates eintritt; ferner, dass die durch die Bildung des Chlors frei werdende Wärme die Umwandlung des Kalkhydrates in Chlorkalk bewirkt, auch wenn nur Spuren von Feuchtigkeit im Spiele sind; endlich, dass alle diese Erscheinungen mit dem Freiwerden von Wasser aus dem Kalkhydrat bei dessen Umwandlung in Chlorkalk zusammenhängen; denn, wenn die Chlorkalkbildung auch nur durch die kleinste Menge von Feuchtigkeit eingeleitet wird, so pflanzt sie sich durch das frei werdende Hydratwasser auf die benachbarten Theilchen des Kalkhydrates und so von Schicht zu Schicht fort."

---

1) Jahresbericht 1869 p. 208.

„Wie verhält es sich, diesen Thatsachen gegenüber, mit dem Versuche der Herren von der Silesia? Sie mischen einem Kalkhydrat von 1,25 Proc. Feuchtigkeit scharf getrocknetes Chlorcalcium in wachsender Menge (von 1 bis 5 Proc.) zu und leiten über feuchten Braunstein und Chlorcalcium streichendes Chlor darüber. Das Kalkhydrat gehört, wie die Herren selbst sagen, nicht zu den hygroskopischen Körpern, das Chlorcalcium in hohem Grade. Was hätten die Kritiker nun diesen ihren eigenen Voraussetzungen zufolge erwarten müssen? Gewiss nichts weiter, als dass das Chlorcalcium den einzig vorhandenen Vermittler der Chlorkalkbildung, jene 1,25 Proc. Feuchtigkeit, vor allen Dingen hygroskopisch binde und so schon von vorn herein alle Wirkung des Chlors unmöglich mache. Oder warum sollte das Chlorcalcium zuwarten und seine absorbirende Kraft auf das Wasser erst geltend machen, nachdem 24 Proc. Chlor absorbirt sind? Das Ergebniss hätte ihnen sagen müssen, dass der Versuch unlogisch gedacht ist, dass er das Entgegengesetzte von Dem beweist, was sie darthun wollen. Es hätte ihnen sagen müssen, dass die Wasser absorbirende Kraft des Chlorcalcium's nicht zureicht, dass sie durch eine andere Kraft gelähmt wird; bei Tschigianjang etc. hätten sie finden können, dass diese Kraft die durch die Bindung des Chlors entwickelte Wärme ist, eine Erscheinung, die sie gänzlich übersehen oder ignoriren. Weisen nicht die Erfahrungen von Tschigianjang, Fricke und Reimer nach, dass die Elimination des Wassers, als Vermittler der Chlorbildung, zu den schwersten, die äusserste Umsicht erheischenden Experimenten gehört? Hatten ihre Beobachtungen nicht dargethan, dass es durch keine Maassregel gelingt, die Menge des absorbirten Chlors auf $^1/_2$ Proc. herabzudrücken? Haben nicht die Versuche von Ebell (beschrieben in der Originalabhandlung von Göpner, Polyt. Journal, Bd. 209 S. 215) den Beweis geliefert, dass über concentrirter Schwefelsäure abgesperrtes Chlor bei 120^0 C. getrocknetes Kalkhydrat in Bleichkalk und zwar in Bleichkalk mit 29,3 bis 35,6 Proc. wirksamem Chlor verwandelt? Würde nach diesen Erfahrungen nicht jeder gewissenhafte Forscher Wiederholung des Versuches und Controle unerlässlich gefunden haben? Die Kritiker der Silesia sind genügsamer, und da sie sich mit der Wiederholung nicht belästigt haben, so haben wir uns zum Ueberfluss dieser Mühe selbst unterzogen, und zwar ganz nach ihrer Angabe, nur mit dem Unterschied, dass das Chlor nicht blos über Braunstein und Chlorcalcium, sondern auch noch über Schwefelsäure geleitet war. Während sie bei Zumischung von 5 Proc. Chlorcalcium nur noch verschwindende Absorption von Chlor bemerkt haben wollen, erhielten wir bei 5 Proc. nicht blos, auch bei 10 und 15 Proc. noch Produkte, überreich an bleichender Verbindung."

„Den hangreiflichsten Beweis dafür, dass ihr Versuch von vorn herein falsch gedacht war, hätte den Kritikern der Silesia die auf der Hand liegende und doch von ihnen unterlassene Controle liefern müssen. Wenn die von ihnen gewagte Ansicht richtig ist, dass bei der Bildung von Bleichkalk ein Theil des Kalkhydrates lediglich aus Mangel an Feuchtigkeit der Einwirkung des Chlors entzogen bleibt, so muss auch das Umgekehrte wahr sein, und das Kalkhydrat bei dauernder und hinreichender Zufuhr von Feuchtigkeit

einen von Aetzkalk absolut freien Bleichkalk liefern. Dies wird jedoch, als aller Erfahrung zuwider, wohl Niemand im Ernste behaupten wollen. Das Verhalten des Chlors gegen Kalkmilch kann hier selbstverständlich nicht in Betracht kommen; denn es beweist nach jeder Seite und darum nichts."

E. Richters und G. Juncker[1]) haben nun auf Veranlassung der nachstehenden Arbeit eine (objektiv gehaltene) Erwiederung veröffentlicht, welcher wir Nachstehendes entnehmen. Es handelt sich wesentlich um die Erklärung des ständigen Vorkommens von Kalkhydrat im Chlorkalk. Die Verff. hatten dasselbe auf den Umstand zurückgeführt, dass im Laufe der Chlorkalkbildung das Kalkhydrat durch die sehr hygroskopische bleichende Verbindung $CaOCl_2$ vollständig seines Feuchtigkeitsgehaltes beraubt und in Folge dessen von dem noch ferner hinzutretenden Chlor nicht mehr angegriffen werde. Göpner dagegen sucht die Ursache in dem Vorkommen von Chlorcalcium, welches durch Einhüllung, also auf rein mechanischem Wege, einen Theil des Kalkhydrates der Einwirkung des Chlors entziehe. Zu bemerken ist dabei, dass Göpner sowohl wie Richters und Juncker den bleichenden Bestandtheil des Chlorkalkes für eine der empirischen Formel $CaOCl_2$ entsprechende Verbindung hält. Chlorcalcium kommt nach dieser Ansicht zwar in jedem Chlorkalk vor, und zwar in sehr wechselnder Menge, aber nicht im Sinne der älteren Anschauung als constituirender Bestandtheil, sondern als ein von äusseren Ursachen herrührender, zufälliger und wechselnder Gemengtheil. F. K. hat die Richtigkeit der ersteren Erklärung bestritten und die letztere Erklärung vertheidigt.

Richters und Juncker bemerken ferner, sie hätten nirgends behauptet, dass ein Betrag von 14 Proc. Chlorcalcium eine Voraussetzung der Erklärung Göpner's sei, am allerwenigsten aber, dass er damit principiell im Widerspruch stehe. Ganz ähnlich verhalte es sich mit den 42 Proc. Kalkhydrat, welche intact blieben, als Göpner Aetzkalk mit Chlorwasserstoffgas behandelte. Diese 42 Proc. seien ihnen ganz gleichgiltig gewesen. Wohl aber scheine ihnen — ganz allgemein gesprochen — bei der grossen Menge des Chlorcalciums, welche zum Schutze des Kalkhydrates erforderlich war, das Resultat des erwähnten Experimentes sich wenig zu einer Verwerthung zu Gunsten der Erklärung Göpner's zu eignen.

„Die Sache ist", fahren Richters und Juncker fort, „einfach folgende: Chlorkalke, die nach erschöpfender Behandlung mit Wasser eine Lösung geben, in welcher auf 1 Aeq. $Ca(ClO)_2$ kaum mehr als 1 Aeq. $CaCl_2$ kommt, die also im trockenen Zustande von Chlorcalcium fast vollkommen frei sind, werden selbst beim fabrikmässigen Betriebe gar nicht selten angetroffen. Göpner selbst erwähnt in seiner Abhandlung ein Präparat, dessen Gesammtgehalt an Chlor 39,20 Proc. betrug, während das Chlor der bleichenden Verbindung, nach einer eigenen Methode bestimmt, = 38,92 Proc., nach dem Otto'schen Verfahren aber = 39,24 Proc. gefunden wurde. Hiernach berechnet sich der Gehalt an Chlorcalcium mit Zugrundelegung der

1) E. Richters u. G. Juncker, Dingl. Journ. CCXII p. 339; Polyt. Centralbl. 1874 p. 844.

ersteren Zahl zu 0,438 Proc.; nimmt man aber die zweite Zahl als richtig an, so war Chlorcalcium in dem betreffenden Chlorkalk überhaupt nicht vorhanden. Diese geringe, mitunter kaum mit Sicherheit bestimmbare Quantität von Chlorcalcium soll nun im Stande sein, ca. 20 Proc. Kalkhydrat auf rein mechanischem Wege von der Umwandlung in Chlorkalk auszuschliessen!" Richters und Juncker bemerken dann weiter, Göpner begründe seine Ansicht blos durch den Satz, dass jeder Chlorkalk freies Chlorcalcium enthalte (zuweilen freilich in kaum bestimmbaren Spuren, wie die obigen Zahlen zeigen), und durch den Umstand, dass, wenn man Kalkhydrat mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure behandelt, stets ein Theil desselben sich der Umwandlung in Chlorcalcium entzieht. Wenn diese Art der Beweisführung genüge, dann werde auch die Erklärung Göpner's befriedigen; sie seien aber der Ansicht, dass die Erklärung Göpner's keinen Anspruch darauf machen könne, für so zweifellos zu gelten, dass ihr Gegner jede andere Meinung als ungereimt zurückweisen dürfe.

Den von Göpner nachträglich zur Bestätigung seiner Ansicht angestellten Versuchen, bei welchen fertiger Chlorkalk, d. h. solcher, welcher kein Chlor mehr absorbirte, zerrieben und dann nochmals dem Clor ausgesetzt wurde, wobei er nun noch Chlor absorbirte, sprechen Richters und Juncker die Beweiskraft dafür, dass das Chlorcalcium — und gerade nur dieses — die Ursache des im Chlorkalk vorkommenden Kalkhydrates sein müsse, ab. Die erreichte Anreicherung der bei diesen Versuchen verwendeten Präparate um 1,20, resp. 1,66 Proc. bleichendes Chlor lasse sich auch durch die Mitwirkung von Feuchtigkeit erklären, welche der Chlorkalk beim Zerreiben aufgenommen habe, oder wenn diese Annahme durch die Umstände, unter denen die Versuche ausgeführt wurden, ausgeschlossen werde, könne das Ergebniss besten Falles doch nichts Anderes beweisen, als dass kein directer Widerspruch zwischen der Vorstellung Göpner's und den Resultaten der Versuche bestehe. Es müsse überraschen, dass jene Anreicherung nur 1,20, resp. 1,66 Proc. betrug, da man doch glauben sollte, dass durch das wiederholte Zerreiben die „Mauer" von Chlorcalcium einigermaassen wirksamer zerstört werden würde. Ferner, wenn man überhaupt auf mechanische Ursachen zurückgehen wolle, habe Göpner doch nicht festgestellt, dass die von ihm hervorgehobene einhüllende und schützende Funktion eine specifische und ausschliessliche Wirkung des Chlorcalciums sei. Es hätte näher gelegen, die in viel grösserer Menge vorhandene bleichende Verbindung für die „Mauer" zu halten, hinter welcher das Kalkhydrat Schutz findet.

„Was den Feuchtigkeitsgehalt des Kalkhydrates anbetrifft," sagen Richters und Juncker ferner, „so kann man hier in Saarau sich täglich überzeugen, dass Göpner irrt, wenn er glaubt, „dass ein gut verlaufender fabrikmässiger Betrieb und ein brauchbares Produkt nur bei einem gewissen Betrag (etwa 8 Proc.) an ungebundenem Wasser im gelöschten Kalk möglich ist". Unsere Angaben über den Feuchtigkeitsgehalt und die Hygroskopicität des zur Chlorkalkfabrikation verwendeten Hydrates stützen sich auf Jahre lange, zum Theil täglich wiederholte Beobachtungen, die wir hier und an

anderen Orten anzustellen Gelegenheit hatten. Was die Brauchbarkeit eines Kalkhydrates mit 8 Proc. Wasser betrifft, so hätten wir den Hinweis auf „den gewiegten Praktiker", von welchem der Artikel über Bleichkalk im Handwörterbuch der Chemie herrührt, füglich entbehren können, da wir uns in einer langen Praxis selbst hinreichende Erfahrungen in dieser Beziehung erworben zu haben glauben. Ein Kalkhydrat mit 8 Proc. freiem Wasser klumpt nach unserer Erfahrung beim Reiben und verstopft die Maschen der feinen Siebe, durch welche man es passiren lässt, bevor es in die Chlorkalkkammer kommt."

F. K. bemerkt in seinem Aufsatze, nachdem er die von Richters und Juncker über die Ursache des Vorkommens von Kalkhydrat im Chlorkalk ausgesprochene Ansicht angegeben hat, Folgendes: „Der Angriff des Chlors auf Kalkhydrat bedarf schlechterdings der Vermittelung von freiem Wasser, gleichviel aus welcher Quelle dieses dem Process zugeführt werden mag. Wenn daher eine im Laufe der Chlorkalkbildung eintretende absolute Austrocknung des Kalkhydrates den Fortgang der Chlorkalkbildung abschneiden sollte, so müsste mindestens — von anderen Bedingungen einstweilen abgesehen — das zugeleitete Chlor absolut trocken sein" u. s. w. Richters und Juncker bemerken nun hierzu Folgendes:

„F. K. kann sich also durchaus nicht denken, dass, wenn zu zwei Körpern, von denen der eine sehr stark, der andere sehr schwach hygroskopisch ist, ein feuchtes Gas geleitet wird, der erstere, stark hygroskopische Körper dem Gase die Feuchtigkeit entzieht, bevor es auf den zweiten, schwach hygroskopischen Körper einwirken kann. Wir fragen den Anonymus nun, wie sich das ihm Undenkbare zu folgender Thatsache verhält, die auch seine übrigen Bedenken wegen der „anderen Bedingungen" zerstreuen dürfte."

„1 Grm. Kalkhydrat mit 1,25 bis 2,00 Proc. freiem Wasser wurde mit 2 Grm. bei 180° C. getrocknetem Chlorcalcium innig gemischt in einen Halbliterkolben gebracht. Ueber das Gemenge wurde darauf langsam 1 Liter Chlor geleitet, welches aus der von dem Chlorentwickler kommenden Leitung unmittelbar vor deren Einmündung in die Chlorkammer entnommen wurde. Das Chlor war mithin nicht besonders gereinigt und jedenfalls für die gerade herrschende Lufttemperatur von 10° C. mit Feuchtigkeit gesättigt. Der Kolben wurde während der Dauer der einzelnen Versuche zum Theil mit Eis gekühlt, zum Theil nicht. In einem dritten Falle stand derselbe in einer Schale mit Wasser von 28° C. Als nach der Behandlung mit Chlor die Gemenge untersucht wurden, gaben dieselben nur eine äusserst geringe, theilweise kaum wahrnehmbare Reaktion auf Jodkaliumstärkepapier, welche in jedem Falle nach Zusatz von höchstens 0,7 Kubikcentim. zehntel-arsenigsaurem Natron verschwand. Trotz der Einwirkung von feuchtem Chlor auf ursprünglich feuchtes Kalkhydrat war demnach keine nennenswerthe Chlorkalkbildung erfolgt."

F. K. sagt ferner, er habe den Versuch von Richters und Juncker — Leiten von Chlorgas über Kalkhydrat, welchem scharf getrocknetes Chlorcalcium zugemischt war — wiederholt und dabei Produkte, überreich an

bleichender Verbindung, erhalten, nicht blos wenn der Zusatz von Chlorcalcium 5, sondern sogar wenn er 10 oder 15 Proc. betrug. Richters und Juncker bemerken hierzu, es sei nur zu bedauern, dass man über den Feuchtigkeitsgehalt des angewendeten Kalkhydrates nichts erfahre. Sollte derselbe 8 Proc. betragen haben, so überrasche sie dieses Resultat keineswegs; sie wendeten ein Hydrat mit 1,25 Proc. Feuchtigkeit an und fanden, dass die Chlorkalkbildung schon bei einem Zusatz von 5 Proc. Chlorcalcium aufhörte, beziehungsweise auf ein Minimum reducirt wurde.

Zum Schlusse meint F. K., dass, wenn die Ansicht von Richters und Juncker, dass bei der Bildung von Bleichkalk ein Theil des Kalkhydrates lediglich aus Mangel an Feuchtigkeit der Einwirkung des Chlors entzogen bleibe, richtig wäre, so müsste auch das Umgekehrte wahr sein, und das Kalkhydrat bei hinreichender Zufuhr von Feuchtigkeit einen von Aetzkalk absolut freien Bleichkalk liefern. Richters und Juncker bemerken hierzu, dass gegen Ende der Chlorkalkbildung ein Mangel an Feuchtigkeit für das vorhandene Kalkhydrat recht wohl bestehen könne, selbst wenn feuchtes Chlorgas mit dem Bleichkalk in Berührung komme. Beweis dafür seien die soeben mitgetheilten Versuche. Wenn die Zufuhr von Feuchtigkeit „hinreichend“ sei, so verschwinde allerdings aller Kalk, aber man erhalte dann keinen Bleichkalk, sondern eine Lösung von unterchlorigsaurem, resp. chlorsaurem Kalk und Chlorcalcium. Sei sie aber „nicht hinreichend“, so erhalte man statt des Bleichkalkes eine schmierige, sich zusammenballende Masse, die unzersetztes Hydrat nun allerdings auf rein mechanischem Wege der Einwirkung des Chlors entziehe.

W. Wolters[1]) (in Braunschweig) beschäftigte sich ebenfalls mit der Frage über die Constitution des Chlorkalkes. Bekanntlich hat man die Constitution des Chlorkalks hauptsächlich durch die Produkte der Einwirkung von Säuren auf denselben erkennen wollen, jedoch findet man über die Natur dieser Produkte so untereinander abweichende Angaben, dass die Frage, welche Körper bei diesen Reaktionen entstehen, noch immer als eine offene betrachtet werden muss. Nur allein darin herrscht Uebereinstimmung, dass der Chlorkalk beim Zusammenbringen mit einem Ueberschuss starker Säuren Chlor entwickelt und keine unterchlorige Säure. Oft haben die Chemiker, wie sich aus vorhandenen Arbeiten über Chlorkalk erweist, die Zersetzungsprodukte desselben nur qualitativ untersucht, obschon sich hierbei die unterchlorige Säure neben Chlor, besonders neben einer grossen Menge derselben, nur mangelhaft erkennen lässt, wenn nicht deren Reaktion auf Quecksilber benutzt wird. Verf. hoffte deshalb auf dem quantitativen Wege noch einige Aufklärung zu bekommen und hat zunächst die oft angestellten Versuche wiederholt: Chlorkalklösung mit geringen Mengen starker Säuren versetzt und der Destillation unterworfen. Die angewandte Chlorkalklösung wurde filtrirt, in der klaren Lösung das sogenannte wirksame Chlor durch Titration mit Eisenoxydulsalz bestimmt und zu abgemessenen Theilen dieser

1) W. Wolters, Journ. für prakt. Chemie 1874 Bd. X p. 128—148; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1225.

Lösung von stark verdünnten Säuren so viel zugegossen, wie zur Zersetzung des angenommenen unterchlorigsauren Kalks eben hinreicht. Der in der Lösung vorhandene freie Kalk verhinderte, dass hierbei die Säure im Ueberschuss war. Die Lösungen wurden destillirt, bis ein Viertheil der Flüssigkeit übergegangen war, und das Uebergegangene analysirt. Verf. erhielt bei Ausführung der Analysen nach der früher beschriebenen Methode der Zersetzung des Oxychlorids mit Salzsäure und Lösung des Chlorürs durch Schwefelkalium u. s. w.

a) Destillat von Chlorkalk mit Schwefelsäure:

erste Probe gefunden	0,678 Grm. HgCl	und	0,406 Grm. AgCl
zweite „ „	0,524 „ „	„	0,213 „ „

b) Destillat von Chlorkalk mit Phosphorsäure:

erste Probe gefunden	0,876 Grm. HgCl	und	0,365 Grm. AgCl
zweite „ „	0,623 „ „	„	0,209 „ „.

c) Destillat von Chlorkalk mit Salpetersäure:

erste Probe gefunden	0,425 Grm. HgCl	und	0,377 Grm. AgCl
zweite „ „	0,716 „ „	„	0,455 „ „

Bei Ausführung der Analysen nach der beschriebenen Methode der Zersetzung des Oxychlorids mit Oxalsäure und Bestimmung derselben mit Chamäleonlösung:

a) Destillat von Chlorkalk mit Schwefelsäure:
gefunden 0,615 Grm. AgCl und 0,084 Grm. C_2O_3

b) Destillat von Chlorkalk mit Phosphorsäure:
gefunden 0,703 Grm. AgCl und 0,126 Grm. C_2O_3

c) Destillat von Chlorkalk mit Salpetersäure:
gefunden 0,684 Grm. AgCl und 0,079 Grm. C_2O_3

d) Destillat von Chlorkalk beim Einleiten von Kohlensäure:
gefunden 0,774 Grm. AgCl und 0,168 Grm. C_2O_3

Da das Verhältniss der erhaltenen unterchlorigen Säure zum Chlor beachtenswerth ist, so stellt der Verf. dasselbe, wie es sich durch Rechnung aus den Mengen der bestimmten Substanzen ergiebt, zusammen. Es waren in den analysirten Flüssigkeiten enthalten:

1) Destillat von Chlorkalk mit Schwefelsäure:

erste Probe auf ein Molekül unterchlorige Säure (ClOH)	0,98	Atom Chlor
zweite „ „ „ „ „ „ „	0,65	„ „
dritte „ „ „ „ „ „ „	0,83	„ „

2) Destillat von Chlorkalk mit Phosphorsäure:

erste Probe auf ein Molekül unterchlorige Säure	0,68	Atom Chlor
zweite „ „ „ „ „ „	0,55	„ „
dritte „ „ „ „ „ „	0,39	„ „

3) Destillat von Chlorkalk mit Salpetersäure:

erste Probe auf ein Molekül unterchlorige Säure	1,45	Atom Chlor
zweite „ „ „ „ „ „	1,04	„ „
dritte „ „ „ „ „ „	1,17	„ „

4) Destillat von Chlorkalk beim Einleiten von Kohlensäure:
auf ein Molekül unterchlorige Säure 0,15 Atom Chlor.

Dieses Verhalten der Chlorkalklösung, wie es sich durch diese Analysen zeigt, lässt sich mit den Formeln

$$CaOCl_2 + SO_4H_2 = SO_4Ca + Cl_2 + H_2O$$
$$\text{und } Ca(OCl)_2 + SO_4H_2 = SO_4Ca + Cl_2O + H_2O$$

nicht genügend erklären, denn auch bei der Annahme, dass in der Chlorkalklösung $CaOCl_2$ und $Ca(OCl)_2$ neben einander gewesen, bleibt doch das Schwanken im Verhältniss der unterchlorigen Säure zum Chlor im Destillat auffällig, da zu den einzelnen Versuchen kleine Portionen aus derselben Chlorkalklösung abgemessen wurden. Es ist deswegen anzunehmen, dass auch noch andere, secundäre Processe vor sich gehen. Ein solcher Vorgang, die Einwirkung des Chlors auf schwefelsauren, phosphorsauren u. s. w. Kalk, wird schon in den Lehrbüchern angegeben. Die Umsetzung geschieht hierbei nach den Formeln:

$$Cl_4 + (SO_4Ca)_2 + H_2O = (SO_4H)_2Ca + CaCl_2 + Cl_2O$$
$$\text{und } Cl_2 + CO_3Ca = CaCl_2 + CO_2 + Cl_2O.$$

Um zu untersuchen, ob diese Vorgänge das Auftreten solcher Mengen der unterchlorigen Säure, wie sie bei obigen Versuchen gefunden wurden, erklären können, brachte der Verf. schwefelsauren, kohlensauren u. s. w. Kalk mit frisch bereitetem Chlorwasser zusammen und destillirte ein Viertheil der Flüssigkeit ab. Er erhielt auch hierbei stets ein Gemenge von Chlor und unterchloriger Säure, worin oft die letztere, wie sich schon durch die qualitative Prüfung beurtheilen liess, überwog. Um aber ganz sicher zu sein, analysirte der Verf. vier solcher Destillate und erhielt:

1) Nach der Methode der Zersetzung des Oxychlorids mit Salzsäure und Lösung des Quecksilberchlorürs durch Schwefelkalium:

a) Destillat von phosphorsaurem Kalk mit Chlorwasser:

gefunden 0,814 Grm. HgCl und 0,143 Grm. AgCl, also auf ein Molekül unterchloriger Säure (ClOH) 0,29 Atom Chlor.

b) Destillat von schwefelsaurem Kalk mit Chlorwasser:

gefunden 0,623 Grm. HgCl und 0,154 Grm. AgCl, also auf ein Molekül unterchloriger Säure 0,40 Atom Chlor.

2) Nach der Methode der Zersetzung des Oxychlorids mit Oxalsäure und Bestimmung derselben mit Chamäleonlösung:

a) Destillat von Gyps mit Chlorwasser:

gefunden 0,517 Grm. AgCl und 0,097 Grm. C_2O_3, also auf ein Molekül unterchloriger Säure 0,34 Atom Chlor.

b) Destillat von kohlensaurem Kalk mit Chlorwasser:

gefunden 0,753 Grm. AgCl und 0,158 Grm. C_2O_3, also auf ein Molekül ClOH 0,19 Atom Chlor.

Ausser der, nach dem Resultate dieser Analysen erheblichen Wirkung des Chlors auf die genannten Salze kann auch noch die Einwirkung desselben auf $CaOCl_2$ und $Ca(OCl)_2$, und die bekannte Wirkung der unterchlorigen Säure auf $Ca(OCl)_2$ unter Bildung von chlorsaurem Kalk stattfinden, durch welche die Zersetzungsprodukte des Bleichkalks mit Säuren verändert werden

können. Die Bildung von chlorsaurem Salz durch unterchlorige Säure ist bei Kalkverbindungen ziemlich langsam, bei den entsprechenden Alkaliverbindungen aber bedeutend schneller, wie Verf. bei Versuchen über Bildung von Chlorsäure beobachtet hat, und erklärt er sich hauptsächlich durch diese Reaktionen, dass er bei der Destillation von Bleichalkalilösung unter Zusatz geringer Mengen verdünnter Schwefelsäure ebenfalls Gemenge von Chlor und unterchloriger Säure erhalten hat.

Zur Beurtheilung der Bedeutung dieser Reaktion führt der Verf. hier noch einige Beobachtungen über Darstellung von Chlorsäure an: Chlorsaures Salz lässt sich bekanntlich durch Einwirkung von Chlor auf Oxydhydrate der Alkalien und alkalischen Erden bei höherer Temperatur erhalten, durch welche die Umsetzung des zuerst entstehenden unterchlorigsauren Salzes in chlorsaures Salz hervorgebracht wird, nach der Formel:

$$3\,KClO = 2\,KCl + KClO_3.$$

Aber auch schon in kalter Flüssigkeit bildet sich chlorsaures Salz, wenn Chlor im Ueberschuss vorhanden und die Lösung concentrirt ist, und ist auf diese Art chlorsaurer Kalk im technischen Laboratorium zu Braunschweig dargestellt worden; ohne Ueberschuss von Chlor aber hat Verf. das Chlorat hierbei nicht erhalten können. Dieser Einfluss des Chlorüberschusses kann auf der, schon von Schorlemmer vermutheten Wirkung des Chlors auf die Bleichverbindung des Kalks beruhen, die sich durch folgende Formel ausdrückt:

$$CaOCl_2 + Cl_2 = CaCl_2 + Cl_2O.$$

Der Sauerstoff der unterchlorigen Säure oxydirt dann unterchlorigsauren Kalk zu chlorsaurem Kalk. Bei Beachtung dieser Veränderungen der Zersetzungsprodukte des Bleichkalks, ist das Resultat der Destillationen der Lösungen desselben mit verdünnten Säuren leicht zu erklären; es wäre auffällig, wenn dabei nur Chlor oder nur unterchlorige Säure erhalten würde.

Wenn die meisten Chemiker nur die letztere bei solchen Destillationen gefunden haben, so mag das seinen Grund in der Ungenauigkeit der qualitativen Untersuchung eines Gemenges der beiden Körper haben. Richters und Juncker haben bei einer solchen Destillation nur Chlor gefunden, auch bei Prüfung durch quantitative Bestimmungen mit Lösungen von arseniger Säure und salpetersaurem Silber. Die sogenannten Forscher hatten den Chlorkalk mit Ueberschuss einer verdünnten Phosphorsäure versetzt (auf 1 Grm. Chlorkalk 100 Kubikcentim. vierprocentiger Phosphorsäure) und sagen, solche Säure mache aus Chlorcalcium keine Salzsäure frei, wovon man sich leicht durch das Experiment überzeugen könne. Die Richtigkeit dieser Angabe bezweifelt zwar der Verf., kennt aber keinen Weg, um sich Gewissheit zu verschaffen, da eine Destillation keinen Aufschluss giebt, denn bei der Destillation einer so weit verdünnten Salzsäure, wie sie bei dem Versuche von Richters und Juncker hätte erhalten werden können, wurde eine Flüssigkeit in der Vorlage erhalten, welche mit salpetersaurem Silber kaum den Hauch eines Niederschlags zeigte, während die zurückbleibende Lösung starke Reaktion mit Silber gab.

Aus allen den erwähnten Veränderungen der Zersetzungsprodukte des Bleichkalks geht hervor, dass durch solche Destillationsversuche, wie oben angeführt, kein Aufschluss über die chemische Constitution des Bleichkalks erhalten werden kann. Es entstand nun die Frage, ob das Wesen des Bleichkalks auf andere Art zu erkennen ist, und hat Verf. zunächst untersucht, ob sich der Chlorkalk durch Erhitzen wieder in Kalk und Chlor zerlegen lässt. Es wurde eine Chlorkalklösung ohne Zusatz von Säure destillirt. In der übergehenden Flüssigkeit war Chlor und ganz wenig chlorige Säure enthalten, durch welche das Destillat grün gefärbt erschien, sie liess sich durch die Reaktion auf Indigo, nach vorhergehender Behandlung der Flüssigkeit mit arseniger Säure nachweisen. Die Menge des Chlors war um so grösser, je concentrirter die Lösung des Bleichkalks. Zu Anfang der Destillation war die übergehende Flüssigkeit noch fast farblos, gab aber schon starke Reaktion mit Silber, jedoch allmälig ging eine Flüssigkeit über, gefärbt wie gesättigtes Chlorwasser. Alle filtrirten, concentrirten Lösungen des Bleichkalks zeigen diese grüne Farbe, welche wahrscheinlich von freier chloriger Säure herrührt und nicht von freiem Chlor, da die Lösungen nur einen ganz schwachen Geruch zeigen. Die Farbe des Destillats verschwindet am Licht bald, die filtrirte Chlorkalklösung bleibt auch bei längerem Aufbewahren grün. Als Nebenerscheinung sei erwähnt, weil neuerdings die rothe Farbe mancher Chlorkalklösungen einem Superchlorid des Calciums zugeschrieben wurde, dass Verf. diese Färbung nur beim Erhitzen unfiltrirter Chlorkalklösungen bemerkte, bei filtrirten Lösungen nicht, dass aber bei diesen durch Zusatz von etwas Eisenchlorid die Farbe hervorgerufen werden konnte. Bei der Destillation von Lösungen von Bleichalkali ohne Zusatz von Säure erhielt Verf. nur Wasser, wenn dieselben einige Zeit mit Ueberschuss von Alkali gestanden hatten; war aber Chlor im Ueberschuss vorhanden, so ging die grösste Menge desselben gleich im Anfang der Destillation über, doch war im Uebergehenden noch Chlor nachzuweisen, wenn auch schon fünf Sechstel der Flüssigkeit sich verflüchtigt hatten. Zur Aufklärung dieser Erscheinung destillirte Verf. Chlorwasser und fand dabei, dass sich noch Chlor im Rückstand befand, als schon neun Zehntel der Flüssigkeit abdestillirt waren. Dieser Unterschied in dem Verhalten der Lösungen von Bleichkalk und Bleichalkalien veranlasste den Verf., zu probiren, ob Kohlensäure auf chemisch reinen Bleichkalk einwirkt. In eine Lösung von Bleichalkalien wurde während der Destillation derselben Kohlensäure eingeleitet. Das Destillat war eine Lösung von unterchloriger Säure und Chlor, aber sie war weit verdünnter, als die Flüssigkeit, welche von einer gleich starken Bleichkalklösung erhalten worden war.

Die Verschiedenartigkeit der Einwirkung der Kohlensäure auf Bleichalkalien und Bleichkalk beobachtete der Verf. ferner noch in der Art, dass er durch Lösungen derselben von gleicher Concentration in offenen Gefässen einen gleich starken Strom von Kohlensäure leitete. Hierbei entwickelte die Bleichkalklösung einen weit stärkeren Geruch, und darüber gehaltenes angefeuchtetes Lakmuspapier wurde weit schneller gebleicht als bei der Lösung des Bleichalkali. Liegt dieser Unterschied darin, dass der Bleich-

kalk $CaOCl_2$, Bleichalkali aber $KaOCl$ ist, so ist nicht unwahrscheinlich, dass die unterchlorige Säure nicht so schwach ist, als man annimmt, und dass sie Kohlensäure austreibt. Es lässt sich dieses nicht ganz leicht prüfen, weil man unterchlorige Säure nicht frei von Chlor erhalten kann, und dieses auch Kohlensäure aus den Verbindungen derselben frei macht; doch hat Verf. mit einer ziemlich concentrirten Lösung der unterchlorigen Säure, welche durch Destillation einer Flüssigkeit erhalten war, die man durch Schütteln von Quecksilberoxyd, Chlorgas und wenig Wasser bekommt, aus der Lösung von kohlensaurem Alkali stürmisch Kohlensäure entwickelt, während eine gesättigte Lösung von Chlor in derselben alkalischen Flüssigkeit nur ein schwaches Aufperlen erzeugte. Es sei auffallend, sagt der Verf., dass die Lehrbücher von dieser Wirkung der unterchlorigen Säure nichts erwähnen, sondern nur die Wirkung der Kohlensäure auf Verbindungen der unterchlorigen Säure kennen.

Wenn hiernach die unterchlorige Säure Kohlensäure austreibt, so werde sie auch im Stande sein, aus der Bleichverbindung $CaOCl_2$ Chlor frei zu machen, nach der Formel:

$$CaOCl_2 + Cl_2O = Ca(OCl)_2 + Cl_2.$$

Liesse sich diese Reaktion nachweisen, so spräche dieser Umstand für die Existenz der Verbindung $CaOCl_2$ im Chlorkalk. Wenn man abgemessene Mengen von Lösungen der unterchlorigen Säure und eines Chlorkalks, welcher durch Chlor gesättigt ist, einzeln mit Quecksilber schüttelt, daneben gleiche Theile der Lösungen erst mischt und dann das Schütteln mit Quecksilber vornimmt, und in beiden Theilen sowohl das Quecksilber, welches als Oxyd-, wie das, welches als Oxydulverbindung vorhanden ist, bestimmt, so muss sich herausstellen, ob $CaOCl_2$ oder $Ca(OCl)_2$ in der Lösung des Bleichkalks existirt; denn aus der ersteren Verbindung wird durch unterchlorige Säure Chlor frei gemacht, aus der anderen aber durch dieselbe bei erhöhter Temperatur oder starker Concentration chlorsaurer Kalk gebildet.

Vor Ausführung solcher quantitativen Bestimmungen war der Gehalt beider Lösungen titrimetrisch festgestellt, um weniger unterchlorige Säure zu nehmen, als zur Zersetzung der Verbindung $CaOCl_2$ hinreicht, und die Bildung von chlorsaurem Kalk zu vermeiden. 80 Kubikcentim. der Lösung der unterchlorigen Säure und 15 Kubikcentim. einer mit Chlor gesättigten Chlorkalklösung wurden einzeln mit Quecksilber geschüttelt und dann die Gemische vereinigt. Eine zweite Portion dieser Flüssigkeiten wurde erst zusammengegossen und dann mit Quecksilber geschüttelt. Die Analysen wurden wieder, wie oben ausgeführt, vorgenommen, das in Form von Oxydverbindung vorhandene Quecksilber also schliesslich als Quecksilberchlorid erhalten, das als Oxydulverbindung vorhandene durch die Menge des Chlorsilbers erkannt. Verf. erhielt aus den Lösungen, welche vor dem Vermischen mit Quecksilber geschüttelt waren: 0,255 Grm. $HgCl_2$ und 0,386 Grm. $AgCl$, entsprechend 0,0955 Grm. Chlor und 0,0568 Grm. unterchlorige Säure, oder auf 62,7 Gewichtstheile Chlor 37,3 Theile unterchlorige Säure aus den Lösungen, welche zuerst vermischt und dann mit Quecksilber be-

handelt waren, 0,178 Grm. $HgCl_2$ und 0,476 Grm. AgCl, entsprechend 0,1178 Grm. Cl und 0,0896 Grm. ClOH, oder auf 74,8 Theile Cl 25,2 Theile ClOH. Da 1 Mol. unterchlorige Säure-Anhydrid bei der Einwirkung auf 2 Atome Quecksilber 1 Mol. Oxyd und 1 Mol. Chlorid bildet, 1 Mol. der Verbindung $CaOCl_2$ 1 Atom Quecksilber zu Oxyd macht, unterchlorige Säure und die Bleichverbindung des Chlorkalks sich aber nach der Formel

$$CaOCl_2 + Cl_2O = Ca(OCl)_2 + Cl_2$$

zersetzen, und durch 1 Mol. unterchlorigsauren Kalk 2 Atome Quecksilber zu Oxyd werden, so muss sich die Differenz zwischen den Gewichten der beiden Theile Quecksilberchlorür, welche erhalten wurden, zu der Differenz zwischen den Gewichten der beiden Theile Chlorsilber verhalten, wie das Gewicht eines Moleküls Quecksilberchlorür zu dem Gewichte zweier Moleküle Chlorsilber, oder wie 235,5 : 287. Der Unterschied in dem Gewichte der beiden Theile Quecksilberchlorür war 0,077 Grm., der Unterschied in dem Gewichte des Chlorsilbers 0,090 Grm., oder wie 235,5 zu 272,8, welche Uebereinstimmung mit den zum Nachweis der Verbindung $CaOCl_2$ erforderlichen Differenzen wohl als genügend angesehen werden kann. Die Menge der in den Lösungen vorhandenen Chlorsäure war ganz unbedeutend. Eine Bildung der Chlorsäure hätte sich auch durch die Gewichtsdifferenzen der bestimmten Bestandtheile finden müssen, da für die Chlorsäure bildenden Körper nur Chlor entstand und keine das Quecksilber zu Oxydverbindung machende Bestandtheile. Die durch das Ergebniss dieser Analysen klargestellte Wirkung der unterchlorigen Säure auf Chlorkalk, unter Bildung von unterchlorigsaurem Kalk und Chlor, beweist dass im Chlorkalk und auch in der Chlorkalklösung die Verbindung $CaOCl_2$ sich befindet.

Es blieb aber noch die Frage offen, ob ein Zerfallen der Verbindung $CaOCl_2$ in Chlorcalcium und unterchlorigsauren Kalk nicht doch in der wässerigen Lösung allmälig vor sich geht? eventuell wie schnell diese Veränderung stattfindet und ob fremde Körper diese Veränderung der Bleichkalklösung beeinflussen? Diese inhaltsschweren Fragen hat der Verf. durch nachfolgende Experimente zu beantworten versucht. Eine frisch bereitete Bleichkalklösung wurde analysirt: die Lösung enthielt in 1000 Kubikcentim. 26,6 Grm. wirksames Chlor (bestimmt durch Titration mit Eisensalz), 32,4 Grm. Chlor im Ganzen und 20,5 Grm. Calcium. Je 100 Kubikcentim. dieser Lösung wurden folgendermaassen behandelt: In die erste Probe wurde Kohlensäure eingeleitet, so lange noch eine Wirkung derselben zu beobachten war, was durch Filtration eines Theils der Flüssigkeit und Prüfung des Filtrats mit Kohlensäure ausgeführt wurde.

Bei einer anderen Probe wurde die Chlorkalklösung nur kurze Zeit mit Kohlensäure behandelt, und dann 3 Stunden lang unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde die Einwirkung der Kohlensäure wieder bis zu Ende getrieben. Eine dritte Portion der Lösung wurde mit etwas schwefelsaurem Natron versetzt, und dann, wie bei dem ersten Versuche Kohlensäure eingeleitet. Eine vierte Probe der Lösung wurde mit etwas Gyps versetzt und 8 Stunden unter öfterem Schütteln stehen gelassen;

dann wurde filtrirt, und das Filtrat bis zur Beendigung der Wirkung mit Kohlensäure behandelt. Der bei diesen Versuchen gebildete kohlensaure Kalk wurde abfiltrirt, das Filtrat erhitzt, wodurch sich noch etwas durch die überschüssige Kohlensäure in Lösung erhaltener kohlensaurer Kalk abschied, und die Gesammtmenge desselben bestimmt. Es fanden sich

a) bei ununterbrochener Einleitung von Kohlensäure:
erste Probe 1,480 Grm. CO_3Ca
zweite „ 1,510 „ „

b) bei unterbrochener Einleitung:
erste Probe 1,010 Grm. CO_3Ca
zweite „ 1,165 „ „

c) bei Zusatz von schwefelsaurem Natron:
erste Probe 0,982 Grm. CO_3Ca
zweite „ 1,045 „ „

d) bei Zusatz von Gyps und 8stündigem Stehen:
erste Probe 0,653 Grm. CO_3Ca
zweite „ 0,614 „ „

Bei diesem Versuche mit Gyps wurde also nur wenig mehr kohlensaurer Kalk gefunden, als der anfangs vorhandenen Menge Aetzkalk entsprach.

Eine frisch bereitete, filtrirte Chlorkalklösung wurde mit Chlorwasser im geringen Ueberschuss versetzt. Ein Theil der Lösung wurde kurze Zeit mit Kohlensäure behandelt, und dann die Hälfte dieser Flüssigkeit abfiltrirt. Dieses Filtrat gab beim Einleiten von Kohlensäure auf's Neue eine Fällung von kohlensaurem Kalk. Die andere Hälfte wurde nach mehreren Stunden filtrirt, und nun konnte man durch Kohlensäure in dieser Flüssigkeit keinen Niederschlag mehr hervorbringen. Von zwei anderen Proben derselben Chlorkalklösung wurde die eine mit kohlensaurem Kalk, die andere mit Gyps versetzt, nach 8 Stunden gaben deren Filtrate mit Kohlensäure keinen Niederschlag. Eine mit Chlor übersättigte Chlorkalklösung wurde in drei gleiche Theile getrennt. In dem ersten Theile wurde sofort nach der Herstellung der Lösung durch Kohlensäure kohlensaurer Kalk gefällt, und aus diesem, im Scheibler'schen Apparate, die Kohlensäure entwickelt. Der zweite Theil der Lösung wurde erst nach 24 Stunden in gleicher Weise behandelt. Der dritte Theil wurde mit Gyps versetzt, 24 Stunden stehen gelassen, filtrirt, und nun Kohlensäure eingeleitet. Aus dem kohlensauren Kalk der ersten Portion erhielt der Verf. 68 Kubikcentim. Kohlensäure, der zweiten Portion 51 Kubikcentim., und in der dritten Portion wurde durch die Kohlensäure gar kein kohlensaurer Kalk gebildet. Eine gleiche Wirkung wie hierbei durch Gyps, hat der Verf. bei solcher, mit Chlor gesättigten Chlorkalklösung durch schwefelsaures und phosphorsaures Natron erhalten.

Um zu prüfen, ob das Chlor eine erhebliche Wirkung hat, setzte der Verf. gleichen Portionen einer filtrirten, frisch bereiteten Chlorkalklösung gleiche Quantitäten von kohlensaurem Kalk zu, und der einen Portion noch Chlorwasser bis zur Uebersättigung des Aetzkalks; nach 24 Stunden erhielt auch die andere Portion ebenso viel Chlor als Chlorwasser zugesetzt, dann

wurden Theile filtrirt. Das Filtrat der zweiten Portion gab beim Einleiten von Kohlensäure kohlensauren Kalk, das der ersteren nicht. Bei allen diesen Versuchen konnte der Verf. keine erhebliche Zunahme der Chlorsäure beobachten.

Aus den vorstehenden Versuchen geht deutlich hervor, dass eine Chlorkalklösung beim Aufbewahren verändert wird, und dass darin aus einer durch Kohlensäure leicht angreifbaren Verbindung, eine, durch Kohlensäure nicht, oder nur schwer angreifbare Verbindung entsteht. Diese Veränderung wird erheblich befördert durch Gegenwart von schwefelsaurem, phosphorsaurem u. s. w. Kalk und durch freies Chlor. Die durch Kohlensäure leicht angreifbare Verbindung kann nur $CaOCl_2$ sein. Ob diese nach der Formel $Ca\begin{cases}-OCl\\-Cl\end{cases}$ zusammengesetzt, also eine Verbindung ist, welche halb aus unterchlorigsaurem Kalk, halb aus Chlorcalcium besteht, oder ob hier das Calcium vierwerthig auftritt, und die Verbindung solche Structur

$$Ca\begin{cases}-Cl\\=O\\-Cl\end{cases}$$

hat, lässt der Verf. dahin gestellt sein. Dagegen glaubt er annehmen zu dürfen, dass in der veränderten Chlorkalklösung sich unterchlorigsaurer Kalk befindet.

Aus der vorstehend im ausführlichen Auszuge mitgetheilten Abhandlung zieht der Verf. folgende Schlüsse: Die Erkenntniss, dass bei dem Zersetzen des Bleichkalks mit Säuren stets Chlor und unterchlorige Säure auftritt, und dass das Verhältniss der Menge dieser beiden Körper erheblich durch die Natur der angewandten Säure beeinflusst wird, machte es wahrscheinlich, dass die bisher so übliche Beweisführung über die chemische Constitution des Chlorkalks aus den Zersetzungsprodukten desselben beim Zusammenbringen mit Säuren, auf einem Irrthum beruht, der durch die rasche Veränderung der, von den Säuren frei gemachten Körper hervorgerufen wird. Die darauf folgenden Versuche über den Einfluss des Chlors auf schwefelsauren Kalk, kohlensauren Kalk u. s. w. lieferten den Beweis, dass die Reaktion heftig genug ist, um das Vorkommen der erheblichen Quantitäten der unterchlorigen Säure, die bei dem Zersetzen des Bleichkalks erhalten wurden, zu erklären. In Folge dieser Reaktion des Chlors auf Salze der Alkalien und alkalischen Erden, und der der unterchlorigen Säure auf unterchlorigsaure Salze, *lässt sich durch eine Umsetzung des Chlorkalks mit Säuren, die chemische Constitution desselben nicht erkennen.*

Bei weiteren Versuchen machte der Verf. die wichtige Beobachtung einer Verschiedenheit im Verhalten von Bleichkalk und Bleichalkali. Alkalische Bleichkalklösung gab beim Erhitzen Chlor, alkalische Lösung von Bleichalkali nicht. Letzteres wurde auch von Kohlensäure nicht so stark angegriffen als Bleichkalk. Kam diese Verschiedenheit im Verhalten daher dass das Bleichalkali $KaOCl$, der Bleichkalk $CaOCl_2$ ist, so war es wahrscheinlich, dass sie unterchlorige Säure, von welcher der Verf. beobachtete, dass die

Kohlensäure aus ihren Verbindungen auszutreiben im Stande ist, aus Bleichkalk Chlor entwickelte nach der Formel

$$CaOCl_2 + Cl_2O = Ca(OCl)_2 + Cl_2.$$

War im Chlorkalk nur unterchlorigsaurer Kalk, so konnte durch den Einfluss der unterchlorigen Säure nur dann Chlor auftreten, wenn der Sauerstoff derselben zur Bildung von chloriger Säure oder Chlorsäure verwandt wurde. Brachte Verf. mithin unterchlorige Säure und Chlorkalk in verdünnten Lösungen bei Vermeidung der Erhitzung zusammen, unter welchen Verhältnissen unterchlorige Säure in der Chlorkalklösung nur sehr langsam chlorigsauren und chlorsauren Kalk erzeugt, so liess sich durch den Verlauf der Reaktion erkennen, ob in der Chlorkalklösung die Verbindung $CaOCl_2$ existirt. Das Ergebniss des Versuchs bestätigte diese Existenz.

Durch die Versuche über die Veränderung, welche eine Chlorkalklösung bei Gegenwart von freiem Chlor und kohlensaurem, phosphorsaurem u. s. w. Kalk erfährt, stellte der Verf. ferner fest, dass in der Chlorkalklösung, durch den Einfluss der genannten Körper, allmählich aus einer durch Kohlensäure leicht angreifbaren Verbindung eine, durch dieselbe schwer angreifbare entsteht. Der Vorgang bei dieser Veränderung verläuft nach den beschriebenen Versuchen höchstwahrscheinlich folgendermaassen. Aus $CaOCl_2$ wird durch die Kohlensäure der Luft Chlor frei gemacht, das Chlor wirkt auf kohlensauren Kalk unter Bildung von Chlorkalcium, unterchloriger Säure und Kohlensäure, und diese beiden letzteren wirken wieder auf $CaOCl_2$. Diese Vorgänge lassen sich durch folgende Formeln ausdrücken:

$$\alpha)\ CO_2 + CaOCl_2 = CO_3Ca + Cl_2;$$
$$\beta)\ Cl_4 + CO_3Ca = Cl_2Ca + CO_2 + Cl_2O;$$
$$\gamma)\ Cl_2O + CaOCl_2 = Ca(OCl)_2 + Cl_2.$$

Ist freies Chlor und schwefelsaurer, phosphorsaurer u. s. w. Kalk vorhanden, oder wird das Chlor durch Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w. frei gemacht, so finden die Reaktionen:

$$2Cl_2 + CaSO_4 + H_2O = H_2SO_4 + CaCl_2 + Cl_2O$$

u. s. w. und dann wieder der Einfluss der unterchlorigen Säure auf $CaOCl_2$ statt. Das Endresultat von allen diesen Vorgängen ist, dass aus $CaOCl_2$, $Ca(OCl)_2$ entsteht.

Unmöglich, sagt der Verf. mit Recht, lasse sich bei der Besprechung der Constitution des Bleichkalks das überschüssige Chlorcalcium und der Aetzkalk übergehen, obwohl die Fragen, weshalb sich diese Körper stets im Bleichkalk vorfinden, wenigstens für den ersteren, theilweise durch die über Chlorkalk veröffentlichten Arbeiten schon entschieden sind. Es ist früher mitunter (sagen wir richtiger „fast durchweg“ d. Red.) dem überschüssigen Chlorcalcium, demjenigen, welches dem sogenannten unwirksamen Chlor entspricht, ein Platz in der chemischen Verbindung des Bleichkalks eingeräumt worden, doch schon das Schwanken in der Menge dieses Chlorcalciums, macht dessen Zugehörigkeit zur Verbindung des Bleichkalks sehr

unwahrscheinlich. Seit es aber gelungen ist, Bleichkalke darzustellen, welche kaum noch von diesem unwirksamen Chlor enthalten, darf die Frage wohl mit Recht als dahin erledigt betrachtet werden, dass dieses Chlorcalcium im Bleichkalk nur mechanisch beigemengt vorkommt, und hauptsächlich von der dem Chlor beigemischten Salzsäure stammt.

Die andere, weniger entschiedene Frage ist, ob der Aetzkalk, der auch in den besten Bleichkalken stets in grosser Menge vorhanden ist, mit der Bleichverbindung in chemischer Bindung steht. Es kann sich bei dieser Frage nur um den Bleichkalk in fester Form handeln; denn Lösungen von Bleichkalk sind ja leicht zu erhalten, in welchen sich gar kein Aetzkalk befindet. Auch durch Behandeln des festen Bleichkalks mit wenig Wasser kann man Lösungen bereiten, in welchen auf zehn Moleküle der Bleichverbindung noch nicht ein Molekül Aetzkalk kommt. Die (u. a. von Fresenius vertretene) Anschauung, dass der Aetzkalk des Chlorkalks sich im chemischen Zusammenhange mit der Bleichverbindung befindet, ist wohl dadurch entstanden, dass auch durch sorgfältigste Bereitung kein Chlorkalk dargestellt werden kann, der nicht erhebliche Mengen an Aetzkalk enthielt. Irgend welcher andere Beweis hat niemals gebracht werden können. Diese Anschauung kann schon durch die, besonders in letzterer Zeit, gelungene Herstellung sehr hochgrädiger Chlorkalke als erschüttert angesehen werden, weil diese einen geringeren Gehalt an Aetzkalk haben, als die aufgestellten betreffenden Bleichkalkformeln erlauben. Von Seiten der Chemiker, welche den Aetzkalk als nicht zur chemischen Verbindung des Bleichkalks gehörig betrachtet, ist, wie leicht erklärlich, oft versucht, einen Grund dafür zu finden, dass die Chlorirung nicht bis zur vollen Sättigung des Kalks getrieben werden kann. Schon von Bolley ist die Ansicht ausgesprochen, und neuerdings von Göpner vertreten, dass das Chlorcalcium als Einhüllungsmittel diene und den Aetzkalk gegen den Angriff des Chlors schütze. Richters und Juncker sind gegen diese Ansicht aufgetreten und haben die Behauptung aufgestellt, der Grund, weswegen der Aetzkalk auch bei Ueberschuss von Chlor im Chlorkalk verbleibt, sei in der schon von Graham beobachteten Thatsache zu finden, dass Chlor und Kalkhydrat ohne Gegenwart von Wasser, nicht auf einander einwirken. Richters und Juncker behaupten, die entstehende Bleichverbindung zöge alles Wasser an sich und schütze dadurch den Aetzkalk gegen den Angriff des Chlors. Hiernach wäre es nun leicht, einen Bleichkalk herzustellen, welcher gar keinen Aetzkalk mehr enthält. Man brauchte nur dem in der Chloraufnahme zum Stillstand gekommenen Bleichkalk ein feuchtes Chlor zu bieten; denn die Bleichverbindung wird ja doch im Wasseraufnehmen am Ende aufhören müssen. Durch solchen Versuch kann man sich leicht überzeugen, dass nicht der Wassermangel der Grund ist, dass freier Kalk im Bleichkalk sich behauptet. Dass beim Vermengen von trockenem Chlorcalcium mit einem nur etwas feuchten Kalkhydrat ein Produkt erhalten werden kann, auf welches trockenes Chlor nicht einwirkt, wie das Richters und Juncker gefunden haben, hat mit der Frage über die Existenz des Aetzkalks im Bleichkalk nichts zu thun. Auf Grund der Ergebnisse einer Reihe von Versuchen, welche im technischen

Laboratorium zu Braunschweig ausgeführt wurden und noch fortgesetzt werden, bekennt sich der Verf. in Betreff des Aetzkalks im Bleichkalk zu der Einhüllungstheorie, welche Bolley angedeutet und Göpner vertreten hat, nur mit der Modification, dass es nicht das Chlorcalcium allein ist, welches einhüllt, sondern dass auch die entstehende Bleichverbindung $CaOCl_2$ solche Einhüllung zu Wege bringt und den Aetzkalk schützt. Die erwähnten Versuche bezwecken die Beantwortung der Frage, ob und unter welchen Verhältnissen pulverförmige Körper durch Gase gesättigt werden können, wenn deren Neigung, chemische Verbindungen zu bilden, bedeutend ist. Diese Versuche haben bereits das Resultat ergeben, dass in den Fällen, wo das Volum der entstehenden Verbindung kleiner ist, als das des ursprünglich vorhandenen Körpers, sich eine solche Sättigung verhältnissmässig leicht erreichen lässt, obwohl gegen Ende der Reaktion der Vorgang auch bei solchen Körpern ein äusserst langsamer wird. Ist die gebildete Verbindung voluminöser als die Substanz, so presst sie sich auf ihrer Oberfläche zusammen und hüllt die inneren Theile ein, wodurch sie vor weiterem Angriff geschützt sind und umgekehrt. Auch bei dem Kalkhydrat findet durch Verbindung mit dem Chlor eine Vergrösserung des Molekularvolums statt, und deshalb sei anzunehmen, dass in der dadurch hervorgebrachten Einhüllung des Kalkhydrats, der Grund für die Existenz desselben im Chlorkalk gefunden werden müsse.

J. Pattinson[1]) stellte Versuche an über die Grösse der allmähligen Verminderung der Bleichkraft des Chlorkalkes. Bei Denen, welche geschäftlich mit Chlorkalk umgehen, einem Körper, der in seiner Zusammensetzung unbeständig ist, und dessen Preis nach seinem Gehalt an für die Bleicherei wirksamem Chlor bestimmt wird, taucht natürlich oft die Frage auf: „wie viel wirksames Chlor verliert der Chlorkalk in einer gegebenen Zeit?“ Der Verf. hat eine Anzahl von Chlorkalkproben während einer Periode von ca. 12 Monaten von Zeit zu Zeit untersucht, um einen Beitrag zur Beantwortung dieser Frage zu liefern, so wie auch zur Beantwortung der weiteren Frage: „behält schwacher Chlorkalk, d. h. solcher von etwa 32 Proc. Gehalt an wirksamem Chlor, seine Kraft besser, als ein stärkerer Chlorkalk?“

Die untersuchten Proben waren nach dem jetzt als „alter Process“ bezeichneten Verfahren, bei welchem man das Chlorgas in Blasen von Steinzeug aus Salzsäure und natürlichem Manganperoxyd entwickelt, dargestellt. Der Verf. verschaffte sich aus verschiedenen Fabriken am Tyne drei Sortimente A, B und C, von denen jedes aus drei Proben 1, 2 und 3 bestand. Die drei Proben jedes Sortiments sollten von einer und derselben Kalkportion genommen werden, eine, wenn der Kalk ca. 33, eine, wenn er ca. 35, und eine, wenn er ca. 37 Proc. wirksames Chlor enthalten würde, und in dieser Absicht stellte man den Kalk in einem Kasten in die Chlorkammer, so dass man ihn leicht heraus nehmen konnte. Die Proben Nr. 1 wurden zuerst ge-

1) J. Pattinson, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 748 p. 143; American Chemist 1874 Vol. IV Nr. 12 p. 461; Polyt. Centralbl. 1874 p. 506; Chem. Centralbl. 1874 p. 408.

nommen, dann die Kästen mit dem übrigen Kalk wieder in die Kammer gebracht, damit derselbe mehr Chlor absorbirte, nach Verlauf einer gewissen Zeit die Proben Nr. 2 genommen, die Kästen wieder eine Zeit lang in die Kammern gebracht, und endlich die Proben Nr. 3 genommen. Die Proben, welche der Verf. erhielt, hatten zwar nicht genau die gewünschte Stärke, kamen derselben aber doch einigermaassen nahe. Sie wurden in lose verkorkten, ca. $^1/_2$ Pfd. fassenden Glasflaschen in einem Raume, in welchem sie niemals den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt waren, aufbewahrt. Anfangs wurden sie wöchentlich ein Mal, später alle 14 Tage, zuletzt monatlich ein Mal auf ihren Gehalt an wirksamem Chlor untersucht. Dies geschah mittelst arsenigsauren Natrons nach dem Verfahren von Penot. Die Resultate, welche der Verf. erhielt, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Datum	Procentischer Gehalt an wirksamem Chlor								
	A 1	A 2	A 3	B 1	B 2	B 3	C 1	C 2	C 3
1872.									
11. December . .	—	—	—	32,9	35,2	36,7	—	—	—
21. „ . . .	—	—	—	32,6	34,8	36,4	—	—	—
1873.									
2. Januar . . .	—	—	—	32,4	34,6	36,1	—	—	—
18. „ . . .	—	—	—	32,2	34,4	35,9	—	—	—
20. „ . . .	28,7	37,4	37,1	—	—	—	31,8	37,6	37,6
28. „ . . .	28,5	37,3	36,8	32,0	34,2	35,7	31,6	37,5	37,6
4. Februar . . .	28,4	37,1	36,6	31,8	34,2	35,4	31,4	37,4	37,4
12. „ . . .	28,3	37,1	36,4	31,6	34,2	35,4	31,4	37,2	37,4
8. März	—	—	—	—	—	—	31,4	37,2	37,4
22. „	28,2	36,7	36,0	31,6	34,2	35,3	31,4	37,0	37,3
31. „	27,7	36,6	35,8	31,3	34,2	34,8	31,0	36,7	37,0
14. April	27,7	36,6	35,8	—	—	—	—	—	—
15. „	—	—	—	31,3	34,0	34,7	30,8	36,5	37,0
24. „	27,7	36,5	35,8	31,2	34,0	34,6	30,8	36,4	36,9
6. Mai	27,6	36,4	35,7	31,0	33,9	34,5	30,7	36,2	36,9
24. „	27,3	36,0	35,2	30,4	33,4	34,2	30,5	35,9	36,5
18. Juni	26,5	35,4	34,6	30,0	32,9	33,3	30,2	35,0	36,0
4. Juli	26,0	35,1	34,3	29,6	32,3	33,0	29,7	34,3	35,8
8. August . . .	24,5	33,8	33,2	27,9	31,3	31,6	28,6	32,5	34,3
8. September . .	23,5	33,3	32,3	26,8	30,3	30,8	27,8	31,5	34,3
27. October . . .	22,6	32,3	30,9	—	29,0	29,8	27,3	30,2	33,2
19. November . .	—	32,2	30,9	—	28,3	29,0	26,9	29,8	32,9
1874.									
3. Februar . . .	20,8	31,2	30,2	22,2	27,9	28,0	26,4	28,2	32,3

Von den Proben A 1 und B 1 war am 3. Februar 1874 nur noch sehr wenig übrig, und hierin mag es seinen Grund haben, dass an diesem Tage bei den genannten beiden Proben ein so ungewöhnlich grosser Verlust an wirksamem Chlor gefunden wurde. Der Verf. hat deshalb bei der Berechnung

der folgenden Durchschnittszahlen die am 3. Februar 1874 bei den Proben A 1 und B 1 gefundenen Resultate nicht mit benutzt.

Aus der Tabelle ergiebt sich, wie zu erwarten war, dass der Verlust an wirksamem Chlor in den warmen Sommermonaten grösser ist, als in den Wintermonaten. Die folgende Zusammenstellung giebt an, wie viel er in den drei vierteljährigen Perioden, welche mit dem 24. April 1873, dem 8. September 1873 und dem 3. Februar 1874 endeten, bei den verschiedenen Proben im Ganzen betragen hat. Diese Perioden sind hier beziehentlich mit I, II und III bezeichnet.

	I.	II.	III.
A 1 . .	1,0 Proc.	3,0 Proc.	— Proc.
A 2 . .	0,9 „	2,1 „	1,0 „
A 3 . .	1,3 „	2,3 „	0,7 „
B 1 . .	1,0 „	3,2 „	— „
B 2 . .	0,4 „	2,6 „	0,4 „
B 3 . .	1,3 „	2,5 „	1,0 „
C 1 . .	1,0 „	2,4 „	0,5 „
C 2 . .	1,2 „	3,5 „	1,6 „
C 3 . .	0,7 „	1,7 „	0,6 „

Der durchschnittliche monatliche Verlust an wirksamem Chlor betrug während der Periode I 0,33, während der Periode II 0,86, während der Periode III 0,28 Proc. Der grösste Verlust trat ein in dem Monat, welcher mit dem 8. August endete; es verloren nämlich in diesem Monat:

A 1 . . .	1,5 Proc.
A 2 . . .	1,3 „
A 3 . . .	1,1 „
B 1 . . .	1,7 „
B 2 . . .	1,0 „
B 3 . . .	1,4 „
C 1 . . .	1,1 „
C 2 . . .	1,8 „
C 3 . . .	1,5 „

Im Durchschnitt betrug der Verlust in diesem Monat 1,4 Proc.

Die folgenden Zahlen geben an, wie viel wirksames Chlor jede Probe während der ganzen Zeit, in welcher sie untersucht wurde, im Durchschnitt per Monat verlor.

A 1 . . .	0,68 Proc.
A 2 . . .	0,52 „
A 3 . . .	0,58 „
B 1 . . .	0,68 „
B 2 . . .	0,60 „
B 3 . . .	0,72 „
C 1 . . .	0,50 „
C 2 . . .	0,90 „
C 3 . . .	0,50 „

Der durchschnittliche Verlust per Monat bei allen Proben betrug 0,63 Proc.

Der gesammte Verlust an wirksamem Chlor, welchen die Proben während

der Zeit vom 20. Januar bis zum 8. September (ca. $7^1/_2$ Monate), in welcher sie alle untersucht wurden, erlitten, stellt sich, wie folgt:

A 1 . . .	5,2	Proc.
A 2 . . .	5,1	"
A 3 . . .	4,8	"
B 1 . . .	5,4	"
B 2 . . .	4,1	"
B 3 . . .	5,1	"
C 1 . . .	4,0	"
C 2 . . .	6,1	"
C 3 . . .	3,3	"

Was die Frage bezüglich der relativen Beständigkeit von schwachem und starkem Chlorkalk anbetrifft, so ergiebt sich aus den vorstehenden Tabellen, dass in dieser Hinsicht praktisch zwischen beiden keine Verschiedenheit besteht. Bei dem schwachen, 28,7procentigen Chlorkalk betrug die Abnahme des Gehaltes an wirksamem Chlor ungefähr eben so viel, wie bei den 37procentigen Proben.

Der Verf. betrachtet, wie schon gesagt, diese Untersuchung nur als einen Beitrag zur Beantwortung der im Eingange erwähnten Fragen. Ob die Abnahme der Stärke des Chlorkalkes bei grossen Massen in Fässern in demselben Maasse erfolgt, wie bei den verhältnissmässig kleinen Mengen, welche der Verf. in den Flaschen hatte; welchen Einfluss es hat, wenn der bei der Bereitung des Chlorkalkes verwendete gelöschte Kalk mehr oder weniger Wasser enthält; welchen Einfluss verschiedene Temperaturen in der Kammer während der Zeit, in welcher das Chlor absorbirt wird, haben: diese und andere Umstände, welche die Beständigkeit des Chlorkalkes afficiren, bedürfen noch einer Untersuchung. Ob der durch den „Deacon-Process" dargestellte Chlorkalk besser ist, als der durch den alten Process dargestellte, wie zuweilen behauptet wird, ist auch noch zu untersuchen. Nach G. Lunge (Präsident der Chemischen Gesellschaft zu Newcastle, in welcher die vorstehende Abhandlung vorgetragen wurde) würde es von Interesse sein, wenn vollständiger untersucht würde, ob schwacher und starker Chlorkalk unter allen Umständen in gleichem Maasse an Stärke verlieren, und ob, wie Manche glauben, eine Erschütterung beim Transport den Verlust vergrössert. Lomas ist der Ansicht, dass der Verlust theils von der Schnelligkeit, mit welcher der Chlorkalk bereitet wurde, theils von der Art und Weise seiner Verpackung abhänge, und dass eine Verschiedenheit in diesen Beziehungen eine Differenz von 1 Proc. bedingen könne.

W. Wolters[1]) machte Mittheilungen über die Bestimmung der unterchlorigen Säure neben Chlor, chloriger Säure und Chlorsäure. Bereits in dem Referat über Göpner's Arbeit über den Chlorkalk[2]) ist er-

1) W. Wolters, Journ. f. pract. Chemie VII p. 468; Monit. scientif. 1874 p. 109; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 6 p. 276; American Chemist 1874 IV Nr. 9 p. 350; Dingl. Journ. CCX p. 362; Polyt. Centralbl. 1874 p. 189; Chem. Centralbl. 1874 p. 9.

2) Jahresbericht 1873 p. 276.

wähnt, dass Wolters in dem Quecksilber ein Mittel zu sichern Unterscheidung der unterchlorigen Säure und des Chlors aufgefunden habe. Wolters hat nun eine längere Abhandlung über diesen Gegenstand veröffentlicht, aus welcher wir Folgendes mittheilen.

Freie unterchlorige Säure bildet mit Quecksilber dessen Oxychlorid, freies Chlor dagegen bildet damit bekanntlich Chlorür. Die unterchlorige Säure lässt sich deswegen beim Schütteln mit Quecksilber leicht durch die entstehende Farbe erkennen, wenn sie neben dem Chlor nicht in verschwindender Menge vorhanden ist. Es bildet sich hierbei ein gelbliches Produkt, wahrscheinlich $(HgCl_2)_2 + HgO$, und ein dunkleres, $(HgO)_2 + Hg Cl_2$. Ist wenig unterchlorige Säure neben vielem Chlor vorhanden, und nach dem Schütteln die Erkennung durch die Farbe schwer, so braucht man nur durch eine Säure das Oxychlorid zu zersetzen, abzufiltriren und das Filtrat auf Quecksilber zu prüfen, um sich von der Gegenwart der unterchlorigen Säure zu überzeugen.

Ist die unterchlorige Säure an Basen gebunden, so lässt sie sich leichter erkennen, als im freien Zustande, weil dann beim Schütteln mit Quecksilber das gelbe Oxyd entsteht, welches allmälig röthlich wird. Die im Chlorkalk befindliche Verbindung $CaOCl_2$ (nach Göpner der wesentliche Bestandtheil des Chlorkalkes. d. Red.) bildet ebenfalls das Oxyd, nach der Formel $CaOCl_2 + Hg = CaCl_2 + HgO$. Dieses Oxyd lässt sich wegen seiner Farbe leicht und deutlich neben Clorür und dem fein zertheilten Quecksilber erkennen, besonders auch dadurch, dass es sich beim Schütteln an der Glaswand festsetzt. Bei erheblichem Antheil von unterchlorigsaurem Salz tritt die Reaktion bei heftigem Schütteln schon nach ein paar Secunden ein; bei Spuren der Verbindung muss man das Schütteln einige Minuten lang fortsetzen. Chlorige Säure und Chlorsäure wirken, wenn sie an Basen gebunden sind, nicht auf Quecksilber ein.

Auf diese Reaktionen lässt sich eine quantitative Bestimmung der unterchlorigen Säure und des bleichenden Chlors im Chlorkalk gründen, auch bei Gegenwart von freiem Chlor, chlorigsaurem und chlorsaurem Salz.

Mit überschüssigem Quecksilber kann man in etwa fünf Minuten bei heftigem Schütteln sämmtliche unterchlorige Säure und deren Salze zersetzen. Das Quecksilberoxyd kann dann durch Salzsäure in Lösung gebracht, und im Filtrat das Quecksilber als Chlorür gefällt werden. Aus der Menge des Quecksilbers ergiebt sich die Menge der unterchlorigen Säure. 1 Atom Quecksilber entspricht 2 Molekülen unterchloriger Säure oder 2 Molekülen wirksamen Chlors im Chlorkalk. Freies Chlor stört die Bestimmung nicht, da beim Zusatz der Salzsäure das gebildete Chlorür ungelöst zurückbleibt und mit dem überschüssigen Quecksilber abfiltrirt wird. Chlorigsaure und chlorsaure Salze bilden mit Salzsäure beim Schütteln mit Quecksilber Quecksilberchlorür. Sollte ein Gemisch der genannten drei Chlorverbindungen, an Basen gebunden, und freies Chlor vorhanden sein, so lassen sich chlorige Säure und Chlorsäure von den übrigen dadurch trennen, dass man nach dem Schütteln mit Quecksilber abfiltrirt, wo dann chlorige Säure und Chlorsäure im Filtrat vorhanden wären; das Oxyd, welches von dem Salz der unterchlorigen Säure herrührt,

wäre nach der Filtration in Salzsäure zu lösen und von dem Quecksilber und Quecksilberchlorür zu trennen; chlorige Säure und Chlorsäure könnten dann noch zusammen bestimmt werden. Soll aber in einem solchen Gemisch nur die unterchlorige Säure oder die bleichende Verbindung bestimmt werden, so braucht man die chlorige Säure und Chlorsäure nicht weiter zu berücksichtigen; man kann sie nach der Zugabe von Salzsäure durch erneuertes Schütteln in Chlorür überführen, bei Chlorsäure unter geringem Erwärmen, oder aber ohne weiteres Schütteln abfiltriren; die Quecksilberbestimmung im Filtrat wird dadurch nicht verhindert.

Zur Prüfung dieser quantitativen Methode wurde zunächst das sogenannte wirksame Chlor im Chlorkalk bestimmt. Der Chlorkalk wurde, wie beim Titriren üblich, in Wasser gelöst, und ein Theil dieser Flüssigkeit, in dem einige Gramme Substanz enthalten waren, mit einem Ueberschuss von Quecksilber etwa fünf Minuten lang heftig geschüttelt. Vorher war festgestellt, dass, wenn das Schütteln gut ausgeführt war, nach dieser Zeit das Filtrat kein Quecksilberoxyd mehr erzeugte; auch war der Geruch des Chlorkalkes nach dem Schütteln vollständig verschwunden. Dann wurde Salzsäure zugesetzt bis zur Lösung des Oxydes und filtrirt. Im Filtrat wurde das Quecksilber durch Eisenoxydulsalz und Alkalilauge als Chlorür gefällt, nach Zusatz von Säure filtrirt, bei 100° getrocknet und gewogen. Es wurden folgende Resultate erhalten:

Erste Sorte Chlorkalk. Drei Bestimmungen mit Quecksilber ergaben 18,61, 18,55 und 18,71 Proc. wirksames Chlor. Durch Titration mit Anwendung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon wurden in diesem Chlorkalk im Mittel von drei Titrationen 18,7 Proc. wirksames Chlor gefunden.

Zweite Sorte Chlorkalk. Drei Bestimmungen mit Quecksilber ergaben 26,42, 26,54 und 25,52 Proc. wirksames Chlor. Die Titration mit Eisensalz ergab als Mittel von drei Bestimmungen 27,6 Proc. wirksames Chlor.

Die Uebereinstimmung der beiden Methoden war bei der ersten Sorte Chlorkalk zufriedenstellend, bei der zweiten Sorte jedoch ungenügend. Der zweite Chlorkalk ergab aber nach vollständiger Zerstörung der Verbindung $CaOCl_2$ durch Quecksilber noch einen Gehalt an chlorsaurem Salz, wodurch die Differenz in dem Ergebniss sich erklärt. Das chlorsaure Salz, welches durch zu starke Erhitzung des Chlorkalkes bei der Bereitung entstehen kann, ist in den Fällen nutzlos, wo der Bleichkalk ohne Anwendung starker Säuren verwendet wird. Bei solchem chlorsäurehaltigen Chlorkalk wird die Titration den Werth etwas zu hoch angeben, während die Bestimmung mit Quecksilber den wirklichen Gehalt an bleichender Verbindung anzeigt.

Die Bestimmungen mit Quecksilber stimmen unter einander weit besser überein, als die Titrationen, weshalb in einzelnen Fällen, wo weniger auf Schnelligkeit als auf ein genaues Resultat gesehen wird, die Bestimmung mit Quecksilber den Vorzug vor der Titration verdient.

Um eine Prüfung der Bestimmung der unterchlorigen Säure mit Quecksilber auch in dem Fall, dass neben der gebundenen unterchlorigen Säure noch freies Chlor vorhanden ist, auszuführen, versetzte man Kalkwasser mit Chlor im Ueberschuss und nahm an, dass dann sämmtlicher Kalk zu der bleichenden

Verbindung $CaOCl_2$ wird. Das zugesetzte Chlor musste vollkommen frei von Säuren sein, da durch Göpner's Arbeit über den Chlorkalk festgestellt ist, dass sämmtliche Säuren, verdünnt und concentrirt, aus Chlorkalk nur Chlor entwickeln, und deshalb bei Gegenwart von Säure im Chlorwasser nicht mehr der gesammte Kalk des Kalkwassers als bleichende Verbindung hätte angenommen werden können.

Das angewendete Kalkwasser enthielt in 1 Kubikcentim. 0,00133 Grm. CaO. Von 100 Kubikcentim. des mit Chlor übersättigten Kalkwassers wurden nach dem Schütteln mit Quecksilber und Reduktion mit Eisenoxydul in drei Proben 0,550, 0,546 und 0,552 Grm. HgCl erhalten. Das Gewicht des Quecksilberchlorürs, welches hätte gefunden werden müssen, wenn aller Kalk beim Zusatz von Quecksilber als $CaOCl_2$ vorhanden gewesen wäre, ist 0,559 Grm. Diese geringe, aber constante Differenz rührt von der im Chlorwasser noch vorhanden gewesenen Salzsäure her, welche trotz grosser Sorgfalt nicht ganz fern gehalten werden konnte.

Um nun noch die Frage zu erledigen, ob diese quantitative Methode auch für freie unterchlorige Säure bei und ohne Gegenwart von Chlor zu benutzen sei, bereitete man eine Lösung von unterchloriger Säure durch Schütteln von Quecksilberoxyd mit Chlorwasser und brachte das dabei gebildete Oxychlorid durch längeres Stehenlassen möglichst zum Auskrystallisiren. Von der Lösung wurden 50 Kubikcentim. mit Quecksilber geschüttelt und in obiger Weise bestimmt. Es wurden in 1. Probe 0,352, in 2. Probe 0,349 Grm. HgCl gefunden; dann wurden 50 Kubikcentim. mit Chlorwasser versetzt und eben so analysirt; es wurden nun in 1. Probe 0,346, in 2. Probe 0,344 Grm. HgCl gefunden. Es ist anzunehmen, dass der geringe Unterschied vor und nach Zusatz von dem schwer vermeidlichen Gehalt des Chlors an Salzsäure herrührt.

In der Lösung der unterchlorigen Säure war von der Bereitung her noch etwas Oxychlorid vorhanden, und es wurde deswegen das Quecksilber darin bestimmt. 50 Kubikcentim. gaben 0,025 Grm. HgCl. Ausserdem wurde in dieser Lösung noch die unterchlorige Säure mit Eisenoxydul bestimmt, und in 100 Kubikcentim. 0,131 Grm. Unterchlorigsäure-Anhydrid (Cl_2O) gefunden, welches Ergebniss mit der Quecksilberbestimmung vor Zusatz von Chlor fast übereinstimmt.

Gunning[1]) macht Mittheilungen über die Constitution des Chlorkalkes. Ch. Wigg[2]) (in Liverpool) liess sich Verbesserungen in der Fabrikation von Chlorkalk patentiren. Das Chlorgas stellt er dar, indem er salzsaures Gas mit Luft gemengt durch erhitzte Retorten oder Kammern, die mit Bimsteinstücken oder mit anderem feuerfesten Material gefüllt sind, leitet. Das Uebrige in der Patentbeschreibung bezieht sich auf die Anordnung der Kammern und Apparate zur Absorption des Chlorgases.

Auf die Darstellung einer Bleich- und Desinficirungs-

---

1) Gunning, Maandblad voor Natuurwetenschappen 1874 Jahrg. 4 Nr. 3.
2) Ch. Wigg, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 749 p. 156.

flüssigkeit liessen sich H. B. Barnett und W. B. M. Stade[1]) in London (für England) ein Patent ertheilen. Eine Lösung von Bleichkalk wird mit so viel Natronlösung vermengt, dass aller Kalk als Carbonat niederfällt; darauf wird in die vom Präcipitate decantirte klare Lösung Kohlensäure bis zur vollständigen Ueberführung der Base in Bicarbonat geleitet. Die resultirende Flüssigkeit soll ein sehr wirksames, dabei aber doch mildes Bleichmittel, und gleichzeitig Desinficirungsflüssigkeit sein. Nach einem späteren Vorschlage der oben Genannten soll derselben noch die Lösung eines Alkalipermanganates zugesetzt werden. H. Deacon[2]) (in Widnes) liess sich (in England) ein Verfahren zur Darstellung von Bleichflüssigkeit patentiren. Zur Absorption des Chlors benutzt man, anstatt Aetzkalk und Wasser, kohlensauren Kalk und Wasser, und zwar wird entweder fein zertheiltes Carbonat, wie solches beim Kausticiren von Soda und Potasche erhalten wird, genommen, oder es werden Klumpen von Kalkstein in Thürmen aufgeschichtet, fortwährend mit Wasser benetzt und so einem Chlorstrome ausgesetzt.

R. Schmidt und P. G. Bennewitz[3]) schlagen zur Ermittelung des Werthes des Chlorkalkes das salzsaure Orthoamidophenol vor, welches sich mit Chlorkalk quantitativ genau in Orthodichlorazophenol umsetzt. Man löst 3 Grm. des salzsauren Amidophenols in 150 Grm. Wasser und tröpfelt zu dieser Lösung aus einer Bürette eine Chlorkalklösung unter beständigem Umschütteln. Schon die ersten Tropfen bewirken die Ausscheidung von Dichlorazophenol in weissen krystallinischen Flocken, beim Umschütteln verschwinden dieselben wieder, die Flüssigkeit nimmt eine tief violette Färbung an. Fährt man dann mit dem Zusatze von Chlorkalklösung fort, so tritt zunächst ein Punkt ein, wo das abgeschiedene Dichlorazophenol sich nicht mehr auflöst, dasselbe vermehrt sich beim weiteren Eintröpfeln, dabei entfärbt sich die Flüssigkeit mehr und mehr und plötzlich springt die Farbe vom schwach Violetten ins Gelbe über. Dies ist der Moment, wo die Einwirkung vollendet ist, jeder weitere Zusatz von Chlorkalklösung bewirkt eine secundäre Zersetzung des Dichlorazophenols und ist deshalb zu vermeiden. Zum Beleg für die Genauigkeit der Methode führen die Verff. folgende Bestimmungen an: Die verwendete Chlorkalklösung war sehr verdünnt, dieselbe enthielt, nach der Penot'schen Methode bestimmt, im Kubikcentim. 0,0028 Cl. — 0,2 Grm. salzsaures Amidophenol brauchte nach vier Bestimmungen, die genau übereinstimmten, 69,5 Kubikcentim. der Chlorkalklösung, also 0,194 Grm. Cl, nach der Theorie müssten 0,194 Grm. Cl zur Verwendung kommen. E. Biltz machte schon früher[4]) darauf aufmerksam, dass das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak in der Chlorometrie nicht

1) H. B. Barnett und W. B. M. Stade, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 827; Polyt. Centralbl. 1874 p. 800.

2) H. Deacon, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1030; Dingl. Journ. CCXIII p. 263; Polyt. Centralbl. 1874 p. 987.

3) R. Schmidt und P. G. Bennewitz, Journ. f. prakt. Chemie 1874 VIII p. 3; Chem. Centralbl. 1874 p. 5 und 10.

4) Jahresbericht 1871 p. 255.

brauchbar sei, weil ein Theil des Chlors zur Zersetzung des Ammoniaks diene. Derselbe empfiehlt jetzt [1]) die entsprechende Natriumverbindung $FeNa_2(SO_4)_2 + 4H_2O$ zu chlorometrischen Zwecken.

Ernst Mylius [2]) (in Ludwigshafen) schildert den heutigen Stand der Bereitung reiner Salzsäure. Zu vielen Zwecken, namentlich in der Zuckerfabrikation, bedarf man eine Salzsäure, welche frei ist von Schwefelsäure, Eisen und Arsen. Es sind nun die verschiedenartigsten Vorschläge gemacht worden, aus der arsenhaltigen reine Salzsäure zu gewinnen. So empfiehlt Houzeau [3]), um die Salzsäure arsenfrei zu erhalten, rohe Säure, welcher auf 3 1 0,3 Grm. gepulvertes Kaliumchromat zugesetzt sind, zu destilliren und um die durch das freiwerdende Chlor entstehende Arsensäure vor der reducirenden Wirkung der Salzsäure zu schützen, während der Destillation fortdauernd eine zehnfach so starke Lösung von Kaliumchromat in Salzsäure nachfliessen zu lassen. Der entweichende Chlorwasserstoff wird durch Kupferdrehspäne vom mitgeführten Chlor befreit und in Wasser geleitet. Dieses Verfahren dürfte jedoch kaum in der Grossindustrie Anwendung finden können, da nothwendigerweise bedeutende Mengen von Chlor dabei gebildet werden müssen, deren Absorption durch Kupfer ziemlich theuer zu stehen kommen würde. Dagegen hat P. W. Hofmann [4]) in Dieuze folgende Methode der Salzsäurereinigung mit Erfolg eingeführt. Ein Gefäss mit doppelt durchbohrtem Thonstöpsel wird zum dritten Theile mit Salzsäure gefüllt und durch einen verschliessbaren Trichter Schwefelsäure von 1,848 Vol.-Gew. eingeführt. Das sich sofort sehr regelmässig entbindende Chlorwasserstoffgas wird in einer Woulff'schen Flasche gewaschen und in einem Gefäss mit destillirtem Wasser absorbirt. Die Entwickelung der Salzsäure hört erst auf, wenn die Schwefelsäure das Vol.-Gew. 1,566 besitzt, in welchem Falle sie nur noch 0,32 Proc. Salzsäure enthält. Die auf diese Art verdünnte Schwefelsäure wird entweder zur Fabrikation von schwefelsaurem Natrium direct verwendet, oder wieder concentrirt, in welchem Falle die Kosten für die Concentration noch 1 Frc. für 100 Kilogrm. betragen. Da 100 Kilogrm. Schwefelsäure 40 Kilogrm. Salzsäure von 1,181 Vol.-Gew. liefern, so kommen nach diesem Verfahren 100 Kilogrm. reine Salzsäure 2,5 Frcs. theurer zu stehen als die rohe Säure. — Fresenius [5]) bemerkt hierzu, dass die nach dieser Methode gereinigte Salzsäure doch nicht ganz arsenfrei sei. Vielmehr sei das auftretende Gas in allen Stadien der Entwickelung arsenhaltig.

Eine reine Salzsäure erhält Bettendorf [6]) unter Benutzung der Thatsache, dass in concentrirt salzsaurer Lösung arsenige Säure durch Zinn-

1) E. Biltz, Zeitschrift für analyt. Chemie 1874 p. 124; Dingl. Journ. CCXIII p. 451; Chem. Centralbl. 1874 p. 577.

2) Ernst Mylius, Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung. Braunschweig 1874 Bd. III 1. Abtheil. p. 112.

3) Jahresbericht 1865 p. 251.

4) Jahresbericht 1868 p. 225.

5) Jahresbericht 1870 p. 194.

6) Jahresbericht 1869 p. 219.

chlorür als brauner Niederschlag, bestehend aus Arsen mit 1,5 bis 4 Proc. Zinn gefällt wird. Er versetzt die concentrirte Salzsäure mit concentrirter Zinnchlorürlösung, filtrirt vom ausgeschiedenen Arsen ab und destillirt, wodurch er eine vollständig arsenfreie Salzsäure erhält. Dies wird von Mayrhofer[1]) bestätigt, wozu Hager[2]) fügt, dass, wenn nicht alles Arsen durch Filtration beseitigt werde, das Destillat doch wieder arsenhaltig ausfalle. Nach Diez[3]) soll man die Chlorwasserstoffsäure mit Schwefelwasserstoff oder nach Engel[4]) mit unterschwefligsaurem Kali[5]) ausfällen, um sie arsenfrei zu erhalten. Von allen gegebenen Vorschriften, aus arsenhaltiger Salzsäure eine arsenfreie darzustellen, dürfte mit Ausnahme des von P. W. Hofmann angegebenen Verfahrens kaum eine in der Grossindustrie zur Anwendung kommen. Die für die Zuckerfabrikation nothwendige reine Salzsäure wird vielmehr zum grössten Theile von einigen kleineren Fabriken dargestellt, welche aus Schwefel ihre Schwefelsäure gewinnen oder denen arsenfreie Kiese (z. B. in Saarau in Schlesien) zu Gebote stehen.

C. Morfit[6]) (in Baltimore) gewinnt (nach einem englischen Patente) Salzsäure aus den Mutterlaugen von Superphosphat (siehe *Phosphate* in diesem Jahresberichte), indem er den durch Eindampfen gewonnenen Rückstand derselben (aus Chlormagnesium, Chlormagnesium und Chloreisen bestehend) mit überhitztem Dampf behandelt.

Zur Reinigung der Salzsäure bei der Condensation derselben liessen sich J. Hargreaves u. T. Robinson[7]) in Widnes folgendes Verfahren patentiren. Zur Verdichtung, resp. Absorption der bei der Fabrikation von Glaubersalz frei werdenden Salzsäure wird diese durch mit benässten Koks gefüllte Thürme und nachher durch syphonartig gewundene Röhren geleitet. Vor dem Eintritte in die Thürme wird dem Salzsäuregas Schwefelwasserstoffgas zugeführt, durch welche Beimischung Arsenchlorid in festes Schwefelarsen verwandelt, und schweflige Säure zu Schwefel reducirt wird.

A. W. Tilden[8]) untersuchte das Königswasser und das Nitrosylchlorid. Es folgt aus seiner Arbeit, dass letzteres (NOCl) sich beim Zusammenbringen von Salpetersäure und Salzsäure nach folgender Gleichung bildet

$$HNO_3 + 3\,HCl = NOCl + Cl_2 + 2\,H_2O.$$

Ernst Mylius[9]) (in Ludwigshafen) schildert den gegenwärtigen

1) Jahresbericht 1871 p. 257.
2) Jahresbericht 1872 p. 262.
3) Jahresbericht 1872 p. 263.
4) Jahresbericht 1873 p. 275.
5) Soll wohl heissen „unterphosphorigsaures Kali"? d. Red.
6) C. Morfit, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 744.
7) J. Hargreaves u. T. Robinson, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 660; Polyt. Centralbl. 1874 p. 667; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 12 p. 574.
8) A. W. Tilden, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 752 p. 182.
9) Amtlicher Bericht über die Wiener Weltausstellung, Braunschweig 1874, Bd. III 1. Abtheil. p. 137.

Stand der Fabrikation des chlorsauren Kalis[1]). Ebenso wenig wie in der Darstellung des Chlorkalks hat sich in den letzten Jahren in der Fabrikation des chlorsauren Kalis eine wesentliche Aenderung vollzogen. Nach wie vor wird dasselbe überall nach dem ursprünglich Liebig'schen Verfahren dargestellt, indem man Kalkmilch heiss mit Chlor sättigt und das hierbei neben dem Chlorcalcium entstehende Calciumchlorat durch Chlorkalium zersetzt.

In England, welches die grösste Menge des im Handel vorkommenden chlorsauren Kalis producirt, wird dasselbe nach G. Lunge[2]) folgendermassen gewonnen. Man bedient sich zur Sättigung der Kalkmilch zu je zwei mit einander verbundener eiserner mit Blei ausgekleideter Cylinder mit Rührvorrichtung. Unter einander und mit dem Chlorentwickler communiciren dieselben derartig, dass sich der Inhalt des einen dem Zustande der höchsten Sättigung nähert, während in dem anderen das etwas unabsorbirt bleibende Chlor durch frische Kalkmilch aufgenommen wird. Sobald in dem ersten Apparat vollständige Sättigung erreicht ist, wird der Inhalt durch frische Kalkmilch ersetzt und der Chlorstrom gewendet, so dass er das anfangs zweite Gefäss jetzt zuerst betritt. Die gewonnene Lauge von Chlorcalcium und chlorsaurem Kalk zeigt eine rosenrothe Farbe, welche nach einigen Autoren von Uebermangansäure herrührt, nach anderen (Crace-Calvert) auch bei Fernhaltung allen Mangans auftritt. In der That ist die erwähnte rosenrothe Farbe der Flüssigkeit auch da das Zeichen der vollständigen Sättigung, wo das verwendete Chlor ohne Anwendung von Braunstein dargestellt wird, wie bei Kunheim in Berlin, welcher das nach Deacon's Methode gewonnene Chlor zur Darstellung von Kaliumchlorat verwendet. Die rothe Flüssigkeit wird nach erfolgter Klärung mit Chlorkalium bis zum Vol.-Gew. 1,28 eingedampft und der Krystallisation überlassen. Die von den zuerst angeschossenen Krystallen abgelassene Mutterlauge wird abermals auf 1,35 Vol.-Gew. eingedampft, wodurch abermals eine wenn auch geringere Menge Kaliumchlorat gewonnen wird. Ein Theil (etwa 12 Proc.) des vorhandenen Kaliumchlorats bleibt stets in der Mutterlauge, welche daher auf Chlor zu verarbeiten sind. Die gewonnenen Krystalle enthalten als Verunreinigungen immer noch Chlorcalcium und Eisen. Um diese zu entfernen, löst man das rohe chlorsaure Kali in möglichst wenig heissem Wasser, giebt zu 10 Hektoliter der Lösung 2,5 Kilogrm. Soda und lässt, nachdem der kohlensaure Kalk und das Eisenoxyd sich abgesetzt haben, krystallisiren. Die ausgeschiedenen Krystalle werden in Trockenstuben getrocknet, die grösseren direct in den Handel gebracht, die kleineren aber zwischen Walzen gemahlen. Hierbei kommt es trotz aller angewendeten Vorsicht doch zuweilen zu Explosionen. Es würde sich daher nach Lunge empfehlen, das Salz sofort unter fortwährendem Rühren krystallisiren zu lassen, um es als feines Krystallmehl zu erhalten. Dadurch wäre jedenfalls auch eine leichtere

---

1) Jahresbericht 1872 p. 270.
2) Jahresbericht 1868 p. 245.

Reinigung zu erzielen, da man die leicht löslichen Salze aus dem Krystallpulver durch einfaches Waschen mit Wasser entfernen könnte.

Während in England bedeutende Mengen von chlorsaurem Kali fabricirt werden, scheint in Deutschland, wo man übrigens in ähnlicher Weise wie oben angegeben arbeitet, dieser Fabrikationszweig wenig lohnend zu sein. Wenigstens haben mehrere Fabriken denselben in neuester Zeit verlassen müssen. Nach Versuchen, welche von Hobrecker angestellt worden, erfordern 100 Theile chlorsaures Kali

4431,0 Salzsäure (20° B.),
72,7 Chlorkalium (92 Proc.),
772,0 Braunstein (65 Proc.),
418,0 Kalk,
2262,0 Braunkohlen.

A. Gawalovski[1]) bespricht das bequeme Pulvern von chlorsauren Alkalien. Chlorsaure Salze, die in gepulvertem Zustande eine ausgedehnte Anwendung in der Feuerwerkerei erleiden, lassen sich, statt der üblichen Pulverung des mit Spiritus befeuchteten Salzes, bequem als zartes Mehl erhalten, indem man das betreffende Salz in heissem Wasser bis zur totalen Sättigung löst und in die Lösung Glasscheiben eintaucht. Sowie selbe herauskommen, überziehen sie sich mit einem zarten Mehle des Salzes, welches mit einer Papierkarte auf einen Bogen bequem abgestreift und gesammelt werden kann, wobei dem Arbeitenden nicht die geringste Gefahr droht und man bequem in verhältnissmässig kurzer Zeit ziemliche Mengen des betreffenden chlorsauren Salzes als Mehlpulver erlangen kann. — Der Verf. bemerkt noch, dass bei dem Experimente, wo chlorsaures Kali und Zucker in gepulvertem Zustande mit concentrirter Schwefelsäure, behufs Oxydation und Entzündung des Zuckers, betropft werden, es vorzuziehen ist, eine Porzellanschale mit concentrirter Schwefelsäure auszuschwänken und das Zucker- und chlorsaure Kaligemisch mit einem Kartenblatte hineinzustreuen, wobei nicht so heftiges Verspritzen und Umherwerfen des Salzes stattfindet.

Brom.

Ernst Mylius[2]) (in Ludwigshafen) lieferte in dem von A. W. Hofmann veröffentlichten Berichte über die chemische Industrie auf der Wiener Weltausstellung des Jahres 1873 eine Schilderung des gegenwärtigen Standes der Bromfabrikation, aus welcher wir einen ausführlichen Auszug geben. So bedeutend sich die Produktion des Broms in den ersten Decennien seiner fabrikmässigen Gewinnung gesteigert hatte, so wenig hat in den letzt verflossenen Jahren seine Anwendung in der Gewerbthätigkeit und demgemäss

---

1) A. Gawalovski, Journ. f. prakt. Chemie 1874 IX p. 240; Chem. Centralbl. 1874 p. 387.

2) Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. Braunschweig 1874 Bd. III 1. Abtheil. p. 127—136.

seine Produktion an Umfang gewonnen. Während man anfänglich im Material für seine Darstellung auf die Mutterlaugen der Salinen und des Meerwassers, zumal des bromreichen, aber den Centren für den Consum chemischer Produkte zu fern liegenden Todten Meeres[1]) beschränkt war, hat sich seit seiner Auffindung in den Mutterlaugen der Stassfurter Abraumsalze eine Fundgrube aufgethan, deren Ausbeutung sich ganz dem Consum anzupassen im Stande ist. Trotz der Menge Brom, welche in Stassfurt gewonnen werden kann, ist dessen Darstellung für die dortige Kaliindustrie doch nur ein Nebenzweig, da bei seinem geringen Verbrauch und niederen Handelswerth die Herstellungskosten wenig hinter dem Preise, welchen es im Handel hat, zurückbleiben. Die Ausbeutung der Stassfurter Abraumsalze auf Brom datirt aus dem Jahre 1865, in welchem A. Frank diesen Industriezweig dort einführte, um sowohl der Concurrenz der Kelp- und Salinenkaliindustrie um so wirksamer begegnen zu können, als auch in der Hoffnung, das Jod aus der Farbenindustrie zu verdrängen. Als in Folge zu massenhafter Anlegung von Fabriken, welche die Ausbeutung der Abraumsalze bezweckten, eine Ueberproduktion von Kalisalzen stattfand, sahen auch andere Fabriken sich veranlasst, zur Zugutemachung ihrer Mutterlaugen die Fabrikation von Brom aufzunehmen, ohne indessen nennenswerthe Resultate in dieser Richtung zu erlangen.

Der Verbrauch des Broms und seiner Verbindungen beruht jetzt auf der Anwendung, welche davon in der Medicin, der Photographie und der wissenschaftlichen Chemie gemacht wird. Die Hoffnung, seine Kohlenwasserstoffverbindungen an Stelle der entsprechenden Jodide in der Theerfarbenindustrie zur ausgedehnten Verwendung gelangen zu sehen, hat sich trotz des zeitweilig so bedeutend gesteigerten Preises des Jods nicht erfüllt. Zwar hat A. W. Hofmann[2]) ein Hinderniss, welches der Verwendbarkeit von Bromäthyl und Brommethyl zu dem angedeuteten Zwecke im Wege stand, die grosse Flüchtigkeit dieser Verbindungen nämlich, dadurch hinweggeräumt, dass er vorschlug, dass bei weit höherer Temperatur (120°) siedende Bromamyl gleichzeitig mit Methylalkohol oder Aethylalkohol auf die zu methylirenden oder zu äthylirenden Farbbasen einwirken zu lassen, wobei Bromäthyl oder Brommethyl neben Amylalkahol gebildet wird; allein die geringe Reaktionsfähigkeit der Bromide gegenüber den Jodiden, der geringere Glanz der mit Hülfe der Bromide gewonnenen Farben, die Schwierigkeit, in Folge der Flüchtigkeit des Broms dasselbe so vollständig wie das Jod wieder zu gewinnen, haben eine wirksame Concurrenz des Broms mit dem Jod auf diesem Felde bisher vereitelt. Indessen ist die Hoffnung noch nicht aufzugeben, dass bei weiter ausgedehnten Erfahrungen auch das Brom in der Farbenindustrie die von ihm erwartete Wichtigkeit erlangen wird, da auch jetzt noch einige englische und deutsche Fabriken ein Gemenge von Bromäthyl, welches etwa bei der Temperatur des Jodmethyls siedet, und Brommethyl zur Anwendung bringen. Jedenfalls war dem Berichterstatter von competenter

---

1) Vergl. L. Lartet, Jahresbericht 1864 p. 298; 1866 p. 181.
2) Jahresbericht 1869 p. 309.

Seite mitgetheilt, dass die tinctoriale Industrie in Huddersfield und in Barmen noch immer grosse Quantitäten Brom von Stassfurt beziehen. — Die Verwendung endlich, welche das Brom in der Form von Bromwasser als Desinfectionsmittel während des nordamerikanischen und des deutsch-französischen Krieges gefunden hat, ist ebenfalls eine beschränkte geblieben, trotzdem sich mancherlei Vorzüge des Broms vor dem Chlorkalk herausgestellt haben. In Lazarethen zumal ist der Gebrauch des Broms als desinficirendes Agens mit viel weniger Unbequemlichkeiten für die Respirationsorgane der Kranken verknüpft, als das Chlor mit sich bringt.

Trotzdem das Brom in der Grossindustrie fast keine Anwendung findet, ist seine Produktion doch immer eine ziemlich bedeutende [1]).

Nach dem Vorhergehenden kann es nicht befremden, dass auch über Methoden der Bromgewinnung wenig Neues zu berichten ist.

Für England liess sich Leisler [2]) ein Verfahren für Gewinnung von Brom (und Jod) patentiren, welches darin besteht, dass man unter Anwendung von Salzsäure und Kaliumbichromat in einer Blase aus Eisen, welche mit einem bleiernen oder thönernen Helm versehen ist, die bromhaltige Lauge zersetzt und das auftretende Brom mit Wasserdampf in einen mit Eisendrehspänen beschickten Recipienten bläst. Hier bildet sich Bromeisen, welches sich in dem mit übergegangenen Wasser löst und entweder nach den gewöhnlichen Verfahrungsarten in andere Brommetalle verwandelt oder durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat auf Brom verarbeitet werden kann. Zur Anwendung scheint dies Verfahren nie gelangt zu sein, da es sich wenigstens für Deutschland als zu kostspielig erwiesen hat.

Man schloss sich daher [3]) in Stassfurt der Methode der Bromgewinnung in den Salinen (Schönebeck, Artern, Neusalzwerke) an, welche in folgenden Operationen besteht. Die 35° B. starke, durch Erkalten von Chlorcalcium möglichst befreite Carnallit-Mutterlauge wird durch weiteres Eindampfen auf 40° B. concentrirt. (Nach Frank darf man jedoch in der Concentration nicht so weit gehen, da in Folge der theilweisen Ueberhitzung der Lauge am Pfannenboden ein Verlust an Brom in Form von Bromwasserstoff unausbleiblich ist.) Beim Erkalten bis 25° krystallisirt dann eine Menge Chlormagnesium ($MgCl_2 + 6\,H_2O$) aus, und die nun bleibende Mutterlauge enthält 3,0 bis 0,5 Proc. Brom als Brommagnesium. Sie wird in einem Sandsteinapparat ähnlich denen, welche für die Chlorbereitung Anwendung finden, mit der entsprechenden Menge Braunstein und Chlorwasserstoffsäure durch Einleiten

1) Vergl. Chandler's Angaben Jahresbericht 1870 p. 195; 1871 p. 259. (Gegenwärtig (1875) mag sich die Bromproduktion auf 2450 Ctr. belaufen, davon kommen

auf Nordamerika	1000	Ctr.
„ Schottland	300	„
„ Frankreich	100	„
„ Deutschland	1000	„

Letztere Angabe verdanke ich Herrn Dr. A. Frank. R. Wr.)

2) Jahresbericht 1866 p. 179.

3) Jahresbericht 1867 p. 194.

eines Dampfstromes erhitzt. Die sich etwa eine Viertelstunde nach Beginn des Dampfeinleitens entwickelnden rothen Dämpfe werden in einem mit Wasser gekühlten bleiernen Schlangenrohr condensirt und in vorgeschlagenen Woulff'schen Flaschen als flüssiges Brom aufgefangen. Zur weiteren Reinigung wird das rohe Brom aus Glasretorten destillirt. Ein Sandsteinapparat kann innerhalb 24 Stunden sechs Mal beschickt werden. — Um das gewonnene Brom frei von Chlor zu haben, schüttelt man es nach Falières[1]) mit einer Lösung von Bromkalium, aus welchem eine dem vorhandenen Chlor äquivalente Menge Brom in Freiheit gesetzt wird, während Chlorcalcium entsteht.

Da Kühlröhren von Blei durch flüssiges Brom sehr rasch zerstört werden, wenngleich Bromdämpfe darauf nur wenig einwirken, so wendet Frank[2]) Kühlröhren aus Thon an. Um eine Scheidung des Broms von dem gleichzeitig auftretenden Chlorbrom zu erzielen, vermeidet er eine zu vollständige Abkühlung und leitet die flüchtigeren Produkte, in welchen das Chlor enthalten ist, in ein mit Eisendrehspänen oder Kalilauge beschicktes Gefäss. Das in der ersten Vorlage erhaltene Rohbrom wird dann zur vollständigen Reinigung durch fractionirte Destillation von noch beigemengtem Chlor und schwer flüchtigen organischen Bromiden, welche fast immer vorhanden sind, befreit.

Einige Methoden sind noch für die Darstellung der Bromide, der Alkali- und Erdalkalimetalle zu registriren. So rathen Henner und Hohenhauser[3]), behufs Darstellung von Bromcalcium, Brombarium, Bromstrontium die in Wasser vertheilten Hydrate mit Brom zu zersetzen, bis zum Entstehen von Krystallen einzudampfen und die Lauge mit Alkohol zu versetzen, wodurch der letzte Antheil bromsaures Salz ausgefällt wird. Aus der Lauge gewinnt man das betreffende Bromid und noch mehr durch Erhitzen des gebildeten Bromates mit Kohle. C. Wendler[4]) schlägt vor die Bromide der Erdalkalimetalle nach der erprobten Methode der Darstellung der betreffenden Jodide von R. Wagner[5]) durch Einwirkung von Brom auf die schwefligsauren Salze zu bereiten. Boedeker stellt nach A. Faust[6]) die Bromsalze folgendermaassen dar: Bromschwefel wird aus 20 Theilen Schwefelblumen und 240 Theilen Brom bereitet und allmälig in eine aus 140 Theilen Aetzkalk gebildete Kalkmilch oder eine entsprechende Barytlösung gegossen. Der Bromschwefel zersetzt sich hier mit dem Erdalkalihydrat in Brommetall und schwefelsaures Salz. Letzteres wird von der Flüssigkeit getrennt, bei Anwendung von Kalk nach Zusatz von Alkohol. Die erhaltene Bromcalcium- oder Brombariumlauge kann nun entweder zur Gewinnung des gelösten Salzes oder zur Darstellung von Bromnatrium, Bromkalium oder Bromammonium dadurch benutzt werden, dass man sie mit den betreffenden Carbonaten oder

1) Jahresbericht 1872 p. 274.
2) Privatmittheilung.
3) Jahresbericht 1864 p. 221.
4) Jahresbericht 1863 p. 291.
5) Jahresbericht 1862 p. 260.
6) Jahresbericht 1867 p. 196.

Sulfaten ausfällt. Um Bromnatrium zu gewinnen, stellt man nach Casthélaz[1]) zuerst Bromammonium durch Eintröpfeln von Brom in Ammoniakflüssigkeit dar und zersetzt dieses durch eine dem Brom äquivalente Menge kaustischen oder kohlensauren Natrons.

Endlich macht Falières[2]) darauf aufmerksam, dass man aus Bromkalium etwa vorhandenes Jod dadurch ausscheiden könne, dass man die Lösung mit Brom schüttele.

Von allen hier angeführten Darstellungsmodificationen für die Bromide, zumal das am meisten gebrauchte Bromkalium, kommt im Grossen wohl keine in Anwendung. Vielmehr bedient man sich in der That entweder der Umsetzung zwischen Eisenbromürbromid und Kaliumcarbonat oder man leitet Bromdämpfe in Kalilauge und zersetzt hier das gleichzeitig mit dem Kaliumbromid entstehende bromsaure Kali durch Glühen mit Kohlenpulver. Zweckmässig übrigens wird die Darstellung von Bromkalium (und Eisenbromiden) gleich mit der Fabrikation des Broms verbunden. Schon seit dem Jahre 1867 condensirt A. Frank das Brom in drei Woulff'schen Flaschen, deren erste das (wenig gekühlte) flüssige Brom aufnimmt, während die zweite Bromkaliumlauge resp. Eisenbromürlauge, die dritte Kalilauge resp. Eisendrehspäne enthält. Die aus der ersten wenig gekühlten Vorlage entweichenden chlorhaltigen Bromdämpfe gehen durch die Bromidlösung, geben hier ihr Chlor ab, an dessen Stelle Brom aus den Bromiden tritt und gelangen als reines Brom in die in der dritten Vorlage enthaltenen Eisendrehspäne resp. Kalilauge, so dass hier sofort reine Bromverbindungen gewonnen werden. Wie bereits erwähnt, wird ein grosser Theil des Bromkaliums aus Eisenbromürbromid dargestellt. Die Fabrikanten von Bromkalium haben nicht nothwendig, dieses Präparat unter Anwendung condensirten Broms selbst zu bereiten. Es wird vielmehr von den Stassfurter Bromfabrikanten selbst dargestellt und als teigartige Masse von 65 bis 70 Proc. Brom in den Handel gebracht. Da es in Steintöpfen, Blechgefässen, selbst Holzfässern verpackt werden kann, so eignet sich das Brom unter dieser Form ganz vorzüglich für den Transport gegenüber der Kostspieligkeit der Verpackung und Gefahr bei der Versendung des freien flüssigen Broms.

Als gewissermaassen noch zu den Brompräparaten gehörig, mögen hier noch die künstlich hergestellten Salzgemische Erwähnung finden, welche neuerdings nach Maassgabe der Zusammensetzung der aus Mineralquellen erhaltenen Badesalze dargestellt werden. In Wien wurden beispielsweise Kreuznacher Mutterlauge und Mutterlaugensalz, Koesener, Wittekinder u. s. w. Badesalz durch Frank resp. die Vereinigten Fabriken zu Leopoldshall zur Ausstellung gebracht.

Endlich erwähnt der Verf. noch die in Bezug auf Hygiene so wichtigen Maassregeln, durch welche es möglich ist, die in der Bromfabrikation beschäftigten Arbeiter vor dem nachtheiligen Einflusse des Broms zu schützen. Es hat sich in der That herausgestellt, dass bei Anwendung desselben keine

1) Jahresbericht 1870 p. 195.
2) Jahresbericht 1872 p. 274.

Gefahr für die Gesundheit der Arbeiter zu besorgen ist. Vor allen Dingen ist natürlich bei der Auswahl der Arbeiter darauf zu achten, dass dieselben wohl ausgebildete Respirationsorgane haben und keine Veranlagung zu asthmatischen Leiden oder catarrhalischen Affectionen besitzen. Demnächst ist den Arbeitern der Genuss von Spirituosen aufs Strengste zu untersagen, da die durch dieselben bedingte Reizbarkeit der Schleimhäute ausserordentlich gefährlich ist. Dagegen ist ihnen reichlicher Genuss fetter und schleimiger Speisen — Butter, Speck — neben im Uebrigen kräftiger Nahrung anzurathen. Da es sich herausgestellt hat, dass sich die Arbeiter der ihnen zur Disposition gestellten Respiratoren nicht bedienen, höchstens beim Umgiessen grösserer Brommengen ein Tuch um Mund und Nase binden, so ist die wichtigste Aufgabe die Herstellung einer kräftigen Ventilation in allen Fabrikationsräumen. Durch diese ist es in Verbindung mit jenen diätetischen Maassregeln gelungen, in Stassfurt während der acht Jahre des Bestehens der dortigen Bromindustrie die Arbeiter gesund zu erhalten, so lange sie sich des Genusses von geistigen Getränken enthielten.

A. W. Hofmann hat bei einem Ausfluge nach Stassfurt in jüngster Zeit Gelegenheit gehabt, die Werkstätten der Frank'schen Bromfabrik zu besuchen und giebt nun von der Darstellung des Broms folgende Beschreibung.

Die Destillation der Brommutterlauge mit Braunstein und Schwefelsäure geschieht in grossen, würfelförmigen Steingefässen aus einem Stück, welche für den Fall des Sprengens mit Eisenstäben umgürtet sind. Durchschnittlich haben diese Gefässe eine Capacität von 8 Kubikm. In einiger Entfernung von dem Boden ist eine durchlöcherte Platte von demselben Stein eingefügt, auf welcher der Braunstein in nussgrossen Stücken aufgeschichtet wird. Die Steinkufe ist durch eine wuchtige Platte von demselben Material geschlossen, welche mittelst eines über eine Rolle geschlungenen Seiles mit Gegengewicht gehoben wird. In dieser Platte sitzt ein dickes Steinzeugrohr für die Einführung von Wasserdampf; sie ist überdies mit einem Mannloch sowie mit einer Oeffnung zum Eingiessen der Bromlauge und der verdünnten Schwefelsäure versehen und hat ferner eine Oeffnung, durch welche die in Freiheit gesetzten Bromdämpfe entweichen können. Nur wenige Steine eignen sich für die Construction dieser Destillirgefässe. Als man die Bromfabrikation in Stassfurt begann, hatte man grosse Noth, die rechte Sorte zu finden. Fast alle versuchsweise angewendeten Steine liessen nach einiger Zeit die Chlormagnesiumlösung durchsickern und mussten zur Beseitigung dieses Uebelstandes getheert werden. Allein hierdurch entstand der andere Nachtheil, dass durch Umwandlung der Theerkohlenwasserstoffe in Bromsubstitute erhebliche Mengen von Brom verloren gingen und das Brom selbst verunreinigt wurde. Frank schätzt diesen Verlust für jede neue Theerung auf beiläufig 50 Kilogrm. Brom. Neuerdings hat man in der Nähe der Porta Westphalica einen Stein gefunden, welcher dieser kostspieligen Vorbereitung nicht bedarf und direct angewendet werden kann. Nichtsdestoweniger ist der hohe Preis dieser Steinkufen Veranlassung gewesen, dass man seit einiger Zeit mit Versuchen beschäftigt ist, Destillationsgefässe aus grossen Schiefer-

platten zusammenzusetzen, welche mittelst eiserner Ränder zusammengeschraubt werden. Zu endgültigen Ergebnissen haben diese Versuche noch nicht geführt.

Die Bromlaugen befinden sich in einem grossen, über den Destillirgefässen gelegenen Reservoir, in welchem sie durch eine Dampfspirale vorgewärmt werden können. Der Stand der Lauge wird durch einen Schwimmer angezeigt: an demselben ist ein Seil befestigt, welches sich über eine Rolle schlingt und am anderen Ende ein über eine Scala gleitendes Gewicht trägt, so dass der Arbeiter bei der Beschickung der Destillirgefässe nur den Weg dieses Gewichtes zu beobachten hat.

Der Steindeckel schliesst durch sein eigenes Gewicht, kann aber durch aufgelegte Gewichte nach unten beschwert werden; die Fugen sind überdies mit plastischem Thon gestrichen. Der Deckel wird durch ein Gegengewicht gehoben, dies geschieht aber nur, wenn der Apparat von Neuem mit Braunstein gefüllt wird. Die Füllung beträgt etwa 4 Ctr., welche Quantität für eine ganze Reihe von Operationen ausreicht. Nicht alle Braunsteinsorten taugen für diesen Zweck, mittelhartes Mineral eignet sich am besten. Die übrige Beschickung sowohl mit Bromlauge als auch mit Schwefelsäure erfolgt durch eine der kleinen Oeffnungen in dem Steindeckel, welcher unmittelbar nach dem Einfüllen durch einen mit Eisengewichten beschwerten Thonballen geschlossen wird. Sobald der Apparat in geeigneter Weise „verpackt" ist, lässt man den Dampf ein und alsbald entweichen reichliche Mengen von Bromdämpfen durch das in die zweite Oeffnung der Steinplatte eingefügte Bleirohr, welches nach einer von kaltem Wasser umspülten Serpenterie führt, in welcher sich das Brom verdichtet. Der ursprüngliche Bleiserpentin ist längst durch Apparate von Steinzeug ersetzt worden. Anfangs wurden die ausgezeichneten aber sehr theuern Steinzeugserpentine der englischen Fabrik „*Lambeth Potteries*" angewendet, jetzt bedient man sich deutscher Apparate und es werden zumal die von der Firma Jannasch in Bernburg gelieferten sehr geschätzt. Das untere Ende der Steinzeugserpentine mündet mittelst eines gebogenen Glasvorstosses in die mittlere Tabulatur einer grossen dreihaltigen Woulff'schen Flasche von beiläufig 8 Liter Capacität, in welcher sich Brom und Bromwasser ansammelt. In die eine seitliche Tubulatur ist ein verschiebbarer Glasheber befestigt, mit Hülfe dessen das Bromwasser in Krüge von Steinzeug entleert werden kann; von der anderen Tubulatur geht ein gebogenes Glasrohr bis auf den Boden eines nach oben sich conisch erweiternden Eisengefässes, welches mit Wasser und Eisenbohrspänen gefüllt ist. Bromdämpfe, welche sich in der Flasche nicht verdichtet haben, werden von dem Eisen fixirt. Das so gebildete unreine und chlorhaltige Eisenbromid wird, ebenso wie das abgehobene Bromwasser bei der nächsten Operation wieder in die Destillirgefässe gegeben.

Bei der Destillation entwickelt sich im Anfang fast nur Brom, in den letzten Stadien der Operation kommt zuerst Chlorbrom und endlich, wenn kein Brom mehr in dem Apparate vorhanden ist, reines Chlor. A. Frank liess zur Instruction des Verf. eine Operation zu Ende führen, so dass die drei verschiedenen Phasen des Processes, durch die Farbe der Gase in dem

Glasvorstosse leicht zu unterscheiden, zur Anschauung kamen. In dem regelmässigen Fabrikbetrieb geht man indessen nächstens bis zur beginnenden Entwickelung von Chlorbrom. Der Arbeiter in den Bromwerkstätten erhält ausser seiner Löhnung noch eine Prämie auf das abgelieferte Brom; es liegt daher in seinem Interesse, eine möglichst grosse Anzahl von Operationen auszuführen und da die Bromlauge in genügender Menge zur Verfügung steht, so unterbricht er die Operation, sobald die Destillation des Broms erlahmt; auch ist die Menge der Schwefelsäure, welche man einfliessen lässt, so berechnet, dass sie eben noch für die Freimachung der in einer Beschickung enthaltenen Brommenge ausreicht. Hiernach sollte das gewonnene Brom eigentlich kein Chlor enthalten. In der Praxis findet man aber, dass sich offenbar wegen unvollkommener Mischung der in Wirksamkeit tretenden Agentien auch schon in den früheren Stadien der Destillation Chlorbrom entbindet. Auffallend ist auch die erhebliche Menge von Säure (Salzsäure?), welche gegen das Ende der Operation auftritt und in dem Eisengefässe eine so reichliche Wasserstoffentwickelung bedingt, dass die Masse in demselben stark aufschäumt. Um Verlust durch Ueberlaufen zu vermeiden, ist in einer Entfernung von einigen Centimetern unterhalb des oberen Randes des Eisengefässes eine breite geschweifte Krämpe angegossen, in welcher sich die überschäumende Flüssigkeit sammelt, um durch eine seitliche Ansatzröhre in einen Krug von Steinzeug abzufliessen. Eine Operation, welche beiläufig zwei Stunden in Anspruch nimmt, liefert von 2,0—2,5 Kilogrm. Brom. Die beiden Bromlaboratorien in Stassfurt und Leopoldshall sind so eingerichtet, dass sie im Stande sind, in 24 Stunden 500 Kilogrm. fertigzustellen, doch wurde bisher ein so grosses Quantum nie fabricirt.

Von Interesse sind die Vorrichtungen für die Ventilation der Bromwerkstätten. Der kritische Moment ist der der Entleerung der Manganlaugen aus den Steinkufen, da diese Flüssigkeit immer noch eine reichliche Menge von Brom- und Chlordämpfen aushaucht. Aber diese Operation vollzieht sich ohne alle Belästigung des Arbeiters. Längs der Reihe der Destillirgefässe läuft ein gemauerter Kanal hin, durch welchen der grosse Schornstein der Fabrik einen mächtigen Luftstrom in entgegengesetzter Richtung zur ablaufenden Lauge hindurchzieht. Der Kanal liegt so, dass die Abflussöffnungen der Steinkufen in denselben münden. Vor jeder Kufe befindet sich in der Verdachung des Kanals ein Schieber, welchen man auszieht, wenn der Zapfen ausgeschlagen werden soll. Der Zug ist so mächtig, dass selbst, wenn der Schieber nicht alsbald wieder geschlossen wird, der Arbeiter gleichwohl von den Dämpfen, die sich aus der ausströmenden Manganlauge entwickeln, nicht entfernt behelligt wird. Die Werkstätten riechen unverkennbar nach Brom, allein der Geruch ist weit schwächer, als er beim Bromiren organischer Substanzen des Oefteren in den wissenschaftlichen Laboratorien verspürt wird.

Das rohe Brom enthält stets etwas Chlor, selbst wenn man, wie dies in Stassfurt geschieht, die Woulff'sche Flasche gegen das Ende der Operation hin sich etwas erwärmen lässt, um das flüchtige Chlorbrom in die Eisenspäne zu jagen. Es muss daher noch einer Rectification unterworfen

werden. Diese geschieht in Glasretorten von beiläufig 15 Liter Inhalt, deren Hälse in von kaltem Wasser umspülte gläserne Vorlagen angekettet sind. Eine jede Retorte sitzt in einer besonderen Sandcapelle, damit, wenn eine Retorte springt — und derartige Unfälle können nicht vermieden werden — der Schaden möglichst beschränkt bleibt. Nur eine kleine wässerige Fraktion ist chlorhaltig: sie wird entfernt und wieder mit in die Steinkufen gegeben. Die Rectification nimmt etwa 24 Stunden in Anspruch. Die Atmosphäre in dem Rectificationsraume, da jeder Luftzug sorgfältig vermieden werden muss, ist angreifender, als in den Destillationslocalen. Indessen hat der Arbeiter den Raum nur periodisch zu betreten. Ueberdies sind besondere Vorrichtungen vorhanden, welche ihm gestatten, das Brom sowohl aus den Woulff'schen Flaschen in die Retorten als auch aus den Vorlagen in die zur Versendung bestimmten Gefässe überzugiessen, ohne dass er von den Bromdämpfen, welche sich bei diesen Operationen reichlich entwickeln, getroffen wird. Das Umgiessen geschieht in Holzkästen, durch welche der grosse Fabrikationsschornstein einen heftigen Luftstrom hindurchsaugt. Die Arbeiter erlangen aber bald in diesen Manipulationen eine solche Gewandtheit und Sicherheit, dass sie sich damit begnügen, die Respirationsorgane mit einem feuchten Tuche zu verbinden und verschmähen oft, der ihnen gebotenen Ventilationsvorrichtungen sich zu bedienen.

Das Brom wird in Stassfurt in starken Glasflaschen von 2,5 Kilogrm. versendet. Die gut eingeriebenen Stöpsel werden mit Schellack vergossen, dann mit Thonkitt lutirt und mit Pergamentpapier verbunden. Vier oder 12 solcher Flaschen werden in einer Kiste verpackt.

E. Reichardt[1]) (in Jena), der früher schon das Brom zur Herstellung des rothen Blutlaugensalz[2]) in Vorschlag brachte, empfiehlt nun das Brom in der chemischen Analyse (zur Oxydation, zur Lösung von Schwefel und Sulfiden etc.).

Charles Rice[3]) giebt eine Vorschrift zur Darstellung von Bromammonium. Man löst 120 Grm. Bromkalium in 180 Grm. heissem Wasser und 90 Grm. schwefelsaures Ammoniak in 185 Grm. heissem Wasser. Beide Lösungen werden gemischt und erkalten gelassen, dann fügt man 45 Grm. Alkohol hinzu und lässt 24 Stunden stehen. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen, der Niederschlag wenig mit einer Mischung von 1 Th. Alkohol und 4 Th. Wasser gewaschen und zur Krystallisation gebracht. Arbeitet man mit grösseren Mengen, so thut man gut, die erste Krystallisation des Bromammoniums schnell in wenig kaltem Wasser zu lösen, wobei das begleitende, schwer lösliche, schwefelsaure Kali zurückbleibt und entfernt werden kann. Die späteren Krystallisationen des Bromammoniums werden auf Fliesspapier und porösen Ziegelsteinen bei ganz gelinder Wärme getrocknet.

---

1) E. Reichardt, Archiv der Pharm. 1874 II p. 2.
2) Jahresbericht 1869 p. 270.
3) Charles Rice, Americ. Journ. of Pharm. (4) III p. 289; Chem. Centralbl. 1873 p. 801.

Jod.

Collet und de Lavillasse[1]) liessen sich (in Frankreich) ein Verfahren des Einäscherns der Seealgen patentiren, welches namentlich in der Anwendung geschlossener Oefen besteht, in welchen die Tange unmittelbar nach der Ernte und ohne sie vorher zu trocknen, unter Anwendung eines Gebläses verbrannt werden. Die Dämpfe und fortgerissenen festen Theilchen gehen mit den Gasen in Condensationsräume, während die Gase mittelst Ventilatoren unter den Rost der Feuerung geführt werden. Nach Guyard[2]) (Hugo Tamm) findet sich das Jod in den gewöhnlichen Sorten Perusalpeter als Jodat, in den kalifreien Arten dagegen als Superjodat (analytische Belege fehlen! D. Redact.). L. Thiercelin[3]) (in Paris) liess sich (in England) ein Verfahren der Condensation des Jods bei der Bereitung der Superphosphate aus natürlichen Phosphaten mit Hülfe von Schwefelsäure ertheilen.

G. Langbein[4]) beschreibt die Darstellung von Jodkalium aus Kupferjodür[5]). Das jetzt in ziemlich bedeutenden Quantitäten (von Peru) eingeführte Kupferjodür, welches in seinem Jodgehalte zwischen $60^1/_2$ und 66 Proc. variirt, bildet ein sehr geeignetes und billiges Material zur Darstellung eines reinen Jodkalium. Verf. kann folgendes Verfahren, bei dem sich die Umarbeitungskosten durch die fallenden Nebenprodukte decken, empfehlen. Das Kupferjodür wird durch Auswaschen von etwa anhängenden löslichen Salzen befreit, als feines Pulver in Wasser suspendirt, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, und unter beständigem Umrühren Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis alles Kupferjodür in Jodwasserstoffsäure und Schwefelkupfer übergeführt ist, was sich daran erkennen lässt, dass der Rückstand frei ist von weissen Körnchen Kupferjodür, also rein schwarz erscheint; zuweilen enthält das Jodür geringe Mengen schwefelsauren Kalk, von denen bei Beurtheilung der Beendigung des Processes zu abstrahiren ist. Das Einleiten von Schwefelwasserstoff wird dann unterbrochen, der überschüssig gelöste H_2S durch Lösung von metallischem Jod in Jodkalium zersetzt und nach nochmaligem guten Umrühren lässt man das Schwefelkupfer absetzen. Die vom ausgeschiedenen Schwefel etwas trübe Lösung der Jod-

---

1) Collet und de Lavillasse, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 11 p. 525.

2) Guyard, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1040.

3) L. Thiercelin, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 746 p. 124.

4) Als Originalabhandlung für den Jahresbericht eingesendet am 1. Juni 1874.

5) Das gegenwärtig in grosser Menge von Peru eingeführte Kupferjodür ist keineswegs ein Mineral, wie mitunter angegeben wird, sondern ein Zwischenprodukt der peruanischen Salpeterraffinerien, in welchen das Jod aus den Mutterlaugen mittelst Kaliumbisulfit und Kupfersulfat in Form von Kupferjodür gefällt wird. E. Schering (Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung, Braunschweig 1874 Bd. III. 1. Abtheil. p. 137) giebt an, dass die Produktion an Kupferjodür in Peru 1873 15,000 Kilo betragen habe und 1874 50,000 Kilo (entsprechend 600 Ctr. Jod) betragen werde. R. Wgr.

wasserstoffsäure wird vom Rückstand abgezogen, letzterer mehrmals mit Wasser ausgewaschen und die Waschwässer werden entweder mit der ersten Flüssigkeit vereinigt oder besser dienen dieselben für die nächste Verarbeitung von Kupferjodür, um dieses statt in Wasser in dieser schwachen Lösung von JH zu suspendiren. Das zuerst abgezogene Hauptquantum Lösung wird nun je nach der gewünschten Reinheit des Jodkalium mit Potasche, resp. doppeltkohlensaurem Kali neutralisirt und zur Krystallisation verdampft, während des Verdampfens ballt sich der in der Flüssigkeit suspendirte Schwefel zusammen, lagert sich am Boden ab, so dass die Lösung des Jodkalium, auf dem Krystallisationspunkte angekommen, durch Abgiessen in die Krystallisationsgefässe vollständig vom Schwefel getrennt werden kann.

Nach obiger Methode wurden behandelt:

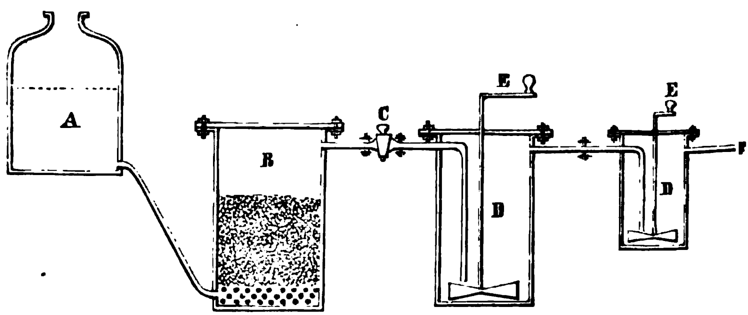
I. 2,177 Grm. Kupferjodür (66,0 Proc. Jodgehalt) = 1,436 Grm. Jod;
erhalten: 200 Kubikcentim. Jodkalium-Lösung,
die ergaben . . . . = 1,428 „ „

II. 5 Grm. Kupferjodür (65,0 Proc. Jodgehalt) = 3,250 Grm. Jod;
Zur Zerstörung des überschüssigen HS . . = 0,282 „ „
3,532 Grm. Jod.

Erhalten: 4,73 Grm. trocknes Jodkalium, welche 1,47 Grm. Palladium = 3,520 Grm. Jod ergaben.

Die Uebelstände, mit denen das Operiren mit Schwefelwasserstoff im Grossbetriebe verbunden ist, lassen sich leicht durch folgende Zusammenstellung der Apparate (Fig. 56) beseitigen:

Fig. 56.



A Reservoir für verdünnte Schwefelsäure, *B* Gefäss, mit Schwefeleisen gefüllt, *C* Hahn, durch dessen Oeffnen resp. Schliessen die Schwefelsäure in *B* eintritt, resp. zurücktritt. *D* geschlossene Zersetzungsapparate für Kupferjodür, von denen man zweckmässig mehrere verbindet, um Verluste an Schwefelwasserstoff zu vermeiden. *E* Kurbel mit Schaufeln zum Umrühren der Flüssigkeit. Die bei *F* ausströmenden Schwefelwasserstoffe (bei

Verbindung einer genügenden Anzahl Zersetzungsapparate wird derselbe vollständig absorbirt) dürfte man zweckmässig in den Fabrikschornstein leiten.

Die Vortheile dieser Darstellungsweise sind folgende: Es lassen sich in kurzer Zeit grosse Quantitäten Jodkalium darstellen, Verluste gänzlich vermeiden und die Darstellungskosten werden durch die Nebenprodukte gedeckt. Der von der Schwefelwasserstoff-Entwickelung resultirende sehr reine Eisenvitriol deckt die Auslagen für Schwefeleisen und Schwefelsäure, der durch Rösten des Schwefelkupfers erhaltene Kupfervitriol deckt ferner die Auslagen für kohlensaures Kali, Arbeitslöhne und Feuerungsmaterial. Es erübrigt noch auf die Nothwendigkeit hinzuweisen, die Lösung der Jodwasserstoffsäure sofort nach dem Klären vom Schwefelkupfer zu trennen, da beim längeren Stehenbleiben die Lösung durch Oxydation des Schwefelkupfers kupferhaltig wird. Lässt sich die Trennung aus irgend einem Grunde nicht gleich nach dem Absetzen des Schwefelkupfers vornehmen, so darf die Zerstörung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs erst nach der Trennung geschehen; es dürfte überhaupt gerathen sein, die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs immer nach der Trennung in besonderen Behältern, z. B. in den Abdampfpfannen, in denen auch die Neutralisation mit kohlensaurem Kali geschehen kann, vorzunehmen.

Der *Monit. des Produits chimiques* [1]) beschreibt ein Verfahren der Darstellung von Jodkalium aus dem Kelp. Die Jodalkalimetalle der Kelplauge werden (durch Chlor, oder durch den elektrischen Strom, oder durch Alkalichromat, oder endlich durch Alkalipermanganat) in Jodate verwandelt, dann mit einem löslichen Barytsalze gefällt und der Niederschlag mit einer Lösung von schwefelsaurem Kali erhitzt. Die Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand durch Erhitzen in Jodkalium übergeführt.

E. Reichardt [2]) schildert eine Methode der Darstellung jodsaurer Salze und der Jodsäure. Die Darstellung der Jodsäure direct aus Jod geschieht entweder durch Einwirkung von starker Salpetersäure oder von Chlor, unterchloriger Säure, Unterchlorsäure etc., giebt jedoch nur eine sehr schwache Ausbeute und verlangt eine lang dauernde Einwirkung, so dass deshalb diese Gewinnung für gewöhnlich umgangen wird und man meistentheils die Zersetzung eines jodsauren Salzes, namentlich des Barytsalzes, vorzieht. Dieselbe oxydirende Wirkung, wie Chlor oder unterchlorige Säure sie auf Jod äussern, üben natürlich auch die unterchlorigsauren Salze aus und kann man auf diese Weise sehr rasch Jod oder lösliche Jodide in jodsaure Verbindungen überführen, so rasch, dass das Experiment sich sogar sehr zu Vorlesungsversuchen empfiehlt. Giebt man Jod zu einer Chlorkalklösung oder Chlornatronlösung, so löst sich dasselbe bald auf, die Flüssigkeit färbt sich vorübergehend von freiem Jod, ist aber

---

1) Monit. des Produits chim. 1874 Vol. III Nr. 17; American Chemist 1874 Vol. IV Nr. 8 p. 317.

2) E. Reichardt, Archiv der Pharm. 1874 II p. 109; Chem. Centralbl. 1874 p. 593.

genügend unterchlorige Säure da, so tritt sehr rasch völlige Entfärbung ein und die damit verbundene Bildung der Jodsäure. Dass alles Jod in Jodsäure übergeführt wurde, ist leicht bei Zusatz einer Säure festzustellen, da dann kein Jod mehr ausgeschieden werden darf. Ebenso wie man Jod direct in unterchlorigsaurem Salze lösen und in jodsaures Salz überführen kann, geschieht dies mit Jodkalium, Jodnatrium u. s. w. Nimmt man z. B. eine klar filtrirte Chlorkalklösung und fügt diese zu einer Lösung von Jodkalium, bis bei weiterem Zusatze keine Ausscheidung von Jod mehr stattfindet, so beginnt sehr bald eine Krystallisation von jodsaurem Kalke, welcher bei ruhigem Stehen oft in prachtvoll glänzenden prismatischen Krystallen sich gruppenweise anhäuft. Durch weiteres Eindunsten der Lauge wird endlich der jodsaure Kalk fast ganz vollständig gewonnen, so dass man recht gut diese Methode zur Abscheidung von Jod aus Abfällen gebrauchen kann. Kocht man jodhaltende Abfälle mit einem Ueberschuss von Natron oder Soda, so erhält man ein Gemenge von Jodid und jodsaurem Salze, zu dem Filtrate fügt man Chlorkalk, bis kein Jod mehr abgeschieden wird und ebenso wenig Salzsäure dies bewirkt, wo dann alles Jod als Jodsäure vorhanden ist. Hierauf säuert man mit Salzsäure schwach an, um den etwa mit gefällten kohlensauren Kalk etc. zu entfernen. Der jodsaure Kalk bleibt theilweise ausgeschieden und unlöslich, und wird durch Filtriren geschieden. Das Filtrat giebt bei weiterer Concentration noch ferner jodsauren Kalk. Hat man in ziemlich concentrirten Jodlösungen den gewöhnlichen Chlorkalk zur Bildung der Jodsäure verwendet, so enthält nach schliesslichem Ansäuren mit Salzsäure der Rückstand schon viel jodsauren Kalk; derselbe löst sich jedoch bei weiterem Kochen mit Wasser und wenig Salzsäure auf und kann nach dem Filtriren durch Eindunsten völlig rein auskrystallisirt werden. Als Vorlesungsversuch eignet sich wiederum die klare Chlorkalklösung, welche man im Uebermaasse zu Jodid giebt, oder letzteres zu ersterer. Sobald die nöthige Sättigung oder völlige Oxydation zu Jodsäure eingetreten, beginnt sofort die Krystallisation des jodsauren Kalkes. Natürlich kann man ebenso mit Chlornatron jodsaures Natron gewinnen, oder durch Chlorbaryt das Barytsalz etc. Die erhaltenen Krystalle von jodsaurem Kalk sind die wasserhaltende Verbindung $J_2CaO_6 + 5\,H_2O$. Die Jodsäure lässt sich sehr leicht und rein aus dem oben genannten Kalksalze darstellen; da die Krystalle des letzteren jedoch leicht verwittern und so Wasser verlieren, ist es für die Darstellung der Jodsäure geeigneter, das gegebene Salz gut zu mischen und in einer Probe den Kalk zu bestimmen, um dann die Zersetzung durch die äquivalente Menge Schwefelsäure zu bewirken. Der Gyps krystallisirt bald und zuletzt vollständig heraus, wird entfernt, worauf dann später die Krystallisation der Jodsäure erfolgt, welche völlig farblos gewonnen werden kann. Da durch Glühen der jodsauren Salze Jodide entstehen, kann man aus jodsaurem Kali oder Natron die entsprechenden Jodide leicht gewinnen und verwerthen.

Salpetersäure und Stickoxydul.

Berthelot[1]) giebt Notizen über die Darstellung der wasserfreien Salpetersäure. Das von R. Weber[2]) angegebene Verfahren liefere gute Resultate. Verf. erhielt unter Benutzung desselben 60 bis 70 Proc. der theoretischen Menge; dabei hat er einige kleine Modifikationen in Anwendung gebracht. Salpetersäuremonohydrat wurde in einem Becherglase durch eine Kältemischung aus Schnee und Kochsalz gekühlt, und pulverförmige Phosphorsäure in kleinen Mengen eingetragen, so dass die Temperatur möglichst wenig, keinesfalls bis auf 0° stieg. Nachdem etwas mehr als die gleiche Menge Phosphorsäure eingetragen war, hatte die Mischung die Consistenz einer Gallerte angenommen. Man brachte dieselbe mittelst eines Trichters in eine geräumige tubulirte Retorte und destillirte mit ausserordentlicher Vorsicht. Die Masse bläht sich hierbei auf, und man ist deshalb genöthigt, die Retorte von Zeit zu Zeit wieder in die Kältemischung zurückzubringen. Ueber den Hals der Retorte wird möglichst dicht ein Kölbchen gesteckt und dieses durch Eis gekühlt. Die Salpetersäure condensirte sich sogleich in grossen farblosen Krystallen, die anfänglich völlig rein sind; gegen das Ende der Destillation, die einige Stunden dauert, geht zu gleicher Zeit eine geringe Menge Flüssigkeit (salpetrige Salpetersäure, Weber) über. Das Salpetersäureanhydrid zersetzt sich sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur in Sauerstoff und Untersalpetersäure, besonders im Lichte. In zugeschmolzenen Röhren darf man es deshalb nicht aufbewahren. Allein es hält sich gut in lose geschlossenen Gefässen, unter einer Glocke über Schwefelsäure.

Ad. Geyger[3]) giebt in dem amtlichen Berichte über die Wiener Weltausstellung von 1873 eine Schilderung des gegenwärtigen Standes der Salpetersäurefabrikation, die eine Fülle minder bekannter Thatsachen enthält.

Berthelot[4]) veröffentlichte die Resultate seiner Arbeiten über die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs. Wir geben daraus folgenden Auszug:

a) *Untersalpetersäure.* Diese Verbindung besitzt eine grosse Beständigkeit, denn man kann sie in einer geschlossenen Röhre eine Stunde lang auf 500° erhitzen, ohne dass sie die geringste Zersetzung erleidet. Sie übt überdies weder auf Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur noch auf freien Stickstoff in der Rothglühhitze irgend welche Wirkung aus. In eine Röhre bei 30° und dem gewöhnlichen Atmosphärendrucke eingeschlossen, erleidet

---

1) Berthelot, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI p. 53; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 188; Chem. Centralbl. 1874 p. 244.

2) Jahresbericht 1873 p. 290.

3) Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. Braunschweig 1874. Bd. III. 1. Abtheil. p. 207.

4) Berthelot, Compt. rend. LXXVII p. 1448; LXXVIII p. 162; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 3 p. 99; Chem. Centralbl. 1874 p. 82 u. 139.

sie indess durch eine Reihe elektrischer Funken eine Zersetzung nach der Gleichung $NO_4 = N + O_4$. Nach einer Stunde ist in der Regel schon der vierte Theil zersetzt, nach 18 Stunden erhielt der Verf. ein Gemenge, welches wahrscheinlich dem Gleichgewichtszustande nahezu entsprach und dem Volumen nach aus 28 N, 56 O und 14 NO_4 bestand. Die Zersetzung muss bei einer bestimmten Grenze aufhören, weil sich unter der Einwirkung des elektrischen Funkens Wasserstoff und Stickstoff wieder zur Untersalpetersäure vereinigen. Unter Anwendung von atmosphärischer Luft erhielt der Verf. nach Ablauf einer Stunde 7,5 Proc. oder $^1/_{13}$ des Volumens Untersalpetersäure, ein Verhältniss, welches auch nach 18 Stunden noch keine wesentliche Veränderung erlitten hatte. Indess giebt der Verf. diese Zahl nur als eine Annäherung, da zur genauen Feststellung des Grenzwerthes eingehendere Untersuchungen nöthig sein würden.

b) *Salpetrige Säure.* Wenn sich Stickoxyd bei Gegenwart von concentrirter Kalilauge oder auch von Barytwasser mit Sauerstoff verbindet, so entsteht, vorausgesetzt dass durch Agitation der Flüssigkeit durch eine hinreichende Absorption gesorgt wird, zuerst immer salpetrige Säure. Diese bildet sich also auch, wenn elektrische Funken unter den angegebenen Bedingungen durch ein Gemenge von Sauerstoff und Stickoxyd schlagen. Wird aber die salpetrige Säure nicht rasch absorbirt, so tritt auch Untersalpetersäure auf, und die Analyse eines Gasgemenges, welches bei Anwendung überschüssiger Mengen von Stickoxyd erhalten wird, ergiebt die gleichzeitige Gegenwart von NO_2, NO_3 und NO_4; die salpetrige Säure existirt im Gaszustande also nur unter gleichzeitiger Gegenwart ihrer Zersetzungsprodukte. Eine ähnliche Zusammensetzung besitzt das unter dem Namen salpetrige Dämpfe bekannte Gasgemenge immer, wenn es an überschüssigem Sauerstoffe fehlt. Dasselbe gilt übrigens auch von der flüssigen Säure. Selbst die reinste bis jetzt dargestellte Säure enthält immer ungefähr $^1/_8$ Untersalpetersäure. — Bei überschüssigem Sauerstoffe dagegen erhält man zuletzt, wie bekannt, immer nur Untersalpetersäure; aber zuerst bildet sich auch in diesem Falle salpetrige Säure, welches sich dann mit einem zweiten Aequivalente Sauerstoff nach der Gleichung $NO_3 + O = NO_4$ verbindet, mag Wasser zugegen sein oder nicht. Die Entstehung dieser beiden Oxydationsstufen folgt unmittelbar aufeinander. Nimmt man an, dass die Formel der salpetrigen Säure NO_3 2 Vol. entspricht, so findet bei dieser Reaktion, abweichend von allen bis jetzt beobachteten Fällen, eine Ausdehnung statt in dem Verhältnisse von 3 auf 4 Volumen. Das Gleiche würde für die Umwandlung von Stickoxydul in Stickoxyd gelten, wenn dieselbe nach der Gleichung $NO + O = NO_2$ stattfände. Doch diese Reaktion erfolgt nicht direct. Der Verf. hat indess eine ähnliche Anomalie im umgekehrten Sinne beobachtet, bei welcher sich 4 Gasvolumina, indem sie sich zersetzen, auf 3 contrahiren.

c) *Stickoxydul.* Nach Priestley wird das Stickoxydul durch Rothglühhitze in Stickstoff und Sauerstoff zerlegt. Der Verf. hat untersucht, bei welcher Temperatur diese Zersetzung beginnt und ob unter den Zersetzungsprodukten Stickoxyd auftritt. Das Stickoxydul widersteht der Einwirkung

mässiger Hitze besser als man im Allgemeinen annimmt. Erhitzt man es bis zu 520° eine halbe Stunde lang in einer zugeschmolzenen böhmischen Röhre, so finden sich nach dieser Zeit kaum 1,5 Proc. zersetzt, ohne dass dabei ein höheres Oxyd auftritt. Mit Sauerstoff gemengt und in einer geschlossenen Röhre zur Rothglut erhitzt, entstehen weder Stickoxyd noch salpetrige Dämpfe. In der Kälte übt das Stickoxydul keine oxydirenden Wirkungen aus; es wird durch wässeriges oder alkoholisches Kali weder absorbirt noch zersetzt und zwar weder bei niedriger noch bei beliebig hoher Temperatur. Das übrigens bekannte Verhalten dieses Gases gegen elektrische Funken hat der Verf. besonders zu dem Zwecke nochmals untersucht, um die anfänglichen Produkte aufzufinden. Die Zersetzung tritt rasch ein und salpetrige Dämpfe treten sofort auf. Nach Verlauf einer Minute war unter Anwendung schwacher elektrischer Funken (ein Induktionsapparat mit zwei Bunsen'schen Elementen) ein Drittel des Gases zersetzt. Die Zersetzungsprodukte entsprachen den beiden Gleichungen $NO = N + O$ und $4\,NO = NO_4 + 3\,N$. Die erstere Reaktion kann dem Einflusse der Wärme des elektrischen Funkens zugeschrieben werden, während die zweite wohl in Folge der gleichzeitigen Einwirkung von Elasticität und Wärme erfolgt. Nach 3 Minuten waren unter Anwendung stärkerer Funken (6 Bunsen'scher Elemente) beinahe $^3/_4$ des Gases zersetzt und zwar immer in derselben Weise, doch so, dass die zweite Reaktion ein wenig vorwaltete. Man sieht hieraus, dass Stickoxyd niemals auftritt, weil immer überschüssiger Sauerstoff vorhanden ist. Die Menge der Untersalpetersäure, welche hierbei entsteht, beträgt ungefähr $^1/_7$ des Endvolumens.

d) *Stickoxyd.* Dieses Gas erleidet, in geschlossenen Röhren auf 520° erhitzt, eine beginnende Zersetzung. Nach einer halben Stunde ist das anfängliche Volumen um etwa $^1/_4$ vermehrt. Die Zersetzung findet nach folgenden beiden Gleichungen statt:

$$NO_2 = N + O_2,\ \text{hierauf}\ O_2 + NO_2 = NO_4,\ \text{also}\ 2\,NO_2 = N + NO_4$$
$$NO_2 = NO + O,\ \text{hierauf}\ O + NO_2 = NO_3,\ \text{also}\ {}_2NO_2 = NO + NO_3.$$

Die Bildung von Stickoxydul ist vorherrschend. Ein anderer Versuch, welcher 6 Stunden unter denselben Bedingungen fortgesetzt wurde, ergab nahezu dasselbe Resultat. Hieraus ergiebt sich das bemerkenswerthe Resultat, dass die Zersetzung eines Körpers durch die Wärme bei einer bestimmten Grenze anhalten kann, selbst dann, wenn die Zersetzungsprodukte keine Neigung haben, sich miteinander zu verbinden, um den ursprünglichen Körper zu regeneriren, oder mit anderen Worten, es liegt hier eine limitirte und nicht umkehrbare Zersetzung vor. — Durch den elektrischen Funken erhält man ähnliche Resultate. In geschlossenen Röhren und unter Anwendung schwacher Funken (2 Elemente) war nach einer Minute bereits $^1/_6$ des Gases zersetzt; $^1/_3$ der Zersetzungsprodukte war nach der Gleichung $2\,NO_2 = NO + NO_3$ und $^2/_3$ nach der Gleichung $2\,NO_2 = N + NO_4$ entstanden. Nach 5 Minuten waren $^3/_4$ des Stickoxydgases zersetzt unter Entstehung von Stickoxydul, salpetriger Säure und Untersalpetersäure. Man muss hier wiederum die calorische Wirkung des elektrischen Funkens, welche zur

Bildung von Stickoxydul und zugleich von freiem Stickstoff führt, von der eigentlichen Wirkung unterscheiden, durch welche vorwiegend Untersalpetersäure gebildet wird, wie sich aus einem längere Zeit fortgesetzten Versuche ergab. Als man nämlich die Funken ungefähr eine Stunde lang hindurch schlagen liess, erhielt man ein Gemenge von unzersetztem Stickoxyd (13 Proc.), salpetrigen Dämpfen (mehr als 40 Proc.) und Stickstoff; Stickoxydul konnte in diesem Gasgemenge nicht nachgewiesen werden. Dasselbe verschwindet also vor dem Stickoxyd ohne Zweifel unter dem Einflusse der hohen Temperatur des Funkens. Dieses anscheinend mit den anfänglichen Wirkungen im Widerspruch stehende Resultat scheint darauf hinzuweisen, dass das Stickoxyd sich bei einer niedrigeren Temperatur zu zersetzen beginnt, als das Stickoxydul, und dass es gleichwohl theilweise bei einer höheren Temperatur bei Gegenwart seiner Zersetzungsprodukte längere Zeit nicht bestehen kann. Aber wenn die Einwirkung des elektrischen Funkens noch länger fortgesetzt wird, so verschwindet das Stickoxyd schliesslich ganz. Nach 18 Stunden konnten nur noch 12 Proc. salpetrige Dämpfe, die ausschliesslich aus Untersalpetersäure bestanden, nachgewiesen werden. Das Gasgemenge bestand aus 44 Stickstoff, 37 Sauerstoff und 13 Untersalpetersäure für 100 des ursprünglichen Volumens. Man kann wohl dieses Resultat als den Grenzwerth der Reaktion betrachten.

Hiernach ist das Stickoxyd unter gewöhnlichen Bedingungen weniger beständig als das Stickoxydul, weil letzteres aus ihm sowohl durch Wärme als auch durch den elektrischen Funken entsteht. Dies steht im scheinbaren Widerspruche mit den bekannten Eigenschaften der beiden Gase. Der Verf. wirft die Frage auf, aus welchem Grunde Kohle, Schwefel und Phosphor im Stickoxydul leichter fortbrennen als in Stickoxyd, ein Umstand, aus welchem man doch auf die grössere Stabilität des letzteren Gases schliessen müsse. Nach seiner Meinung erklärt sich dies folgendermaassen: Einestheils enthält das Stickoxyd bei gleichem Volumen nicht mehr Sauerstoff als das Stickoxydul und anderntheils wird dieser Sauerstoff seiner Totalität nach für die Unterhaltung von Verbrennungen erst bei einer viel höheren Temperatur disponibel, indem das Stickoxyd sich zuerst zum grösseren Theile in Untersalpetersäure verwandelt, welche weit beständiger ist als das Stickoxydul. — Die geringere Beständigkeit des Stickoxyds zeigt sich auch durch zahlreiche langsame Einwirkungen, die dieses Gas bei gewöhnlicher Temperatur ausübt, sei es, dass es sich bei Gegenwart von Kali in Stickoxydul und Stickstoff spaltet, sei es, dass es verschiedene mineralische und organische Substanzen in der Kälte langsam oxydirt entweder durch Entwickelung seines ganzen Stickstoffes (nach $N + O_2$) oder der Hälfte (nach $N + NO_4$) oder endlich von Stickoxydul und selbst Ammoniak. Diese selbe Ursache führt auch zum Auftreten von Stickoxydul, von Stickstoff und von Ammoniak bei der Mehrzahl der Reaktionen, bei denen die Salpetersäure in ihrer Einwirkung auf einen brennbaren Körper zu Stickstoff reducirt wird, und daher ist auch dieses Gas, wenn man es durch Einwirkung von Salpetersäure auf Metalle darstellt, selten rein.

Eine ähnliche Neigung zu langsamen Zersetzungen charakterisirt auch

die wenig beständigen Verbindungen, welche unter Absorption von Wärme entstehen. Der Verf. stellt in Aussicht in Bälde den Beweis zu führen, dass das Stickoxyd in dieser Beziehung mit dem Cyan und dem Acetylen zu vergleichen sei. Diese Körper besitzen gewissermaassen eine weit grössere chemische Elasticität als ihre Elemente, und dies erklärt sich durch die in dem Augenblicke ihrer Bildung angehäufte chemische Energie. Die potenzielle Energie der Elemente vermindert sich im Allgemeinen mit dem Acte der Verbindung, während sie im Gegentheil bei der Bildung von Acetylen, von Cyan und von Stickoxyd zunimmt. Diese Zunahme an Energie stehe ganz im Einklange mit der grösseren Neigung, welche diese Körper, wirkliche zusammengesetzte Radicale, zur Eingehung weiter gehender Verbindung mit den Elementen besitzen.

Oscar Liebreich[1]) giebt in dem amtlichen Berichte über die Wiener Weltausstellung von 1873 eine Schilderung der praktischen Verwerthung des Stickoxydulgases. Wir geben daraus einige das Gebiet der chemischen Technologie streifende Notizen: Das Stickstoffoxydul entsteht bekanntlich bei vielen Reaktionen. Es resultirt beim Behandeln von gekörntem Zink mit Salpetersäure. Dieselbe Säure erzeugt mit einer salzsauren Auflösung von Zinnoxydul u. s. w. Stickstoffoxydul. Von allen diesen Reaktionen benutzt man jedoch für die praktische Verwerthung im Grossen das Erhitzen von salpetersaurem Ammonium; da es sich bei der medicinischen Anwendung um grosse Reinheit des Gases handelt, so ist auf die Anwendung eines reinen Salzes grosses Gewicht zu legen. Das aus der Neutralisation von reiner Salpetersäure mit reinem kohlensaurem Ammonium gewonnene Produkt soll chlor- und schwefelsäurefrei sein. Die bekannte Reaktion mit Silbernitrat und Chlorbarium zeigt die Reinheit des zu verwendenden Materials an. Beim Erhitzen beginnt bei 170° C. die Entwickelung des Gases. Die Hauptkunst bei der Darstellung des Gases besteht in der Regulirung der Feuerung, die bei beginnender Entwickelung gemässigt werden muss. Bei eingetretener Ueberhitzung bildet sich Stickstoff, Ammoniak und das für den Gebrauch gefährlichste Produkt, das Stickoxyd. Selbst das aus reinem Material und bei grösster Vorsicht dargestellte Produkt bedarf einer Reinigung; am zweckmässigsten passirt das Gas Waschflaschen, die mit Eisenvitriol und Kalilösung und zuletzt mit Kalkmilch beschickt sind. Das gebildete Stickoxydgas wird durch das Eisensulfat zerstört, die Säure durch das Kali zurückgehalten und die am wenigsten schädliche Beimengung Kohlensäure durch die vorgelegte Kalkmilch auch noch absorbirt. Die zahnärztlichen Berichte geben in genauer Weise die Apparate an, welche jedoch für den Chemiker nichts Neues darbieten und auch in den Laboratorien zur Darstellung und Reinigung bisher gedient haben. In den meisten Fällen haben sich die Zahnärzte das Produkt selber bereitet (in Berlin beschäftigt sich der Apotheker Worf, Markgrafengasse 16, damit, die Gasometer den Zahnärzten zu füllen).

---

1) Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. Braunschweig 1874. Bd. III. 1. Abtheil. p. 215.

Als neu und interessant ist die Compression des Gases behufs kaufmännischer Verwerthung zu erwähnen. Zuerst wurde dieses Verfahren in London nach Evans' Vorgang in Anwendung gebracht. Das zur Compression benutzte Gas wird auf die vorbeschriebene Weise dargestellt und gelangt in eisernen Flaschen (etwa 40 Centim. lang, 15 Centim. breit) comprimirt mit einem starken Schraubenventil versehen in den Handel. Die grössten Quantitäten werden von dem Mechaniker Herrn John Orchard jun., 10 *High Street Kensington opposite the Metropolitan railway* fabricirt und die Herren James Coxeter & Son, 23, Grafton Str. East. London W. C., durch deren Vermittelung die Cylinder in den Handel gebracht werden, gaben dem Verf. einige Zahlen, welche ein Bild über den enormen Consum geben.

1871	wurden	verkauft	146,211	Gallonen,
1872	„	„	214,478	„
1873	„	„	202,252	„

Die Abnahme im Jahre 1873 findet eine Erklärung durch einen Todesfall während der Narcose. Die schnelle Verbreitung dieses Falles in der Presse entmuthigte das Publicum; während im Februar 1873 23,000 Gallonen versandt wurden, sank der Verbrauch im Monat Februar, in welchem das unglückliche Ereigniss stattfand, auf 10,900, doch ist seit jener Zeit der Verbrauch in erhöhtem Maasse wiederum gestiegen. In Deutschland ist durch die allbekannte Firma Ash & Son, Brood Street, London, das comprimirte Gas aus London eingeführt worden, eigene Fabriken sind bisher in Deutschland nicht entstanden. Nachdem das Gas im Jahre 1776 von Priestley entdeckt worden war, wurde es im Jahre 1809 von Davy genauer untersucht und die wesentlichen Eigenschaften bekanntlich festgestellt, die Compression des Gases zu einer Flüssigkeit jedoch von Faraday zuerst ausgeführt. Schon Davy hatte beobachtet, dass das Gas eingeathmet, einen eigenthümlichen Zustand beim Menschen erzeuge und oft nach ihm wurde der Versuch bestätigend wiederholt. Eine eigenthümliche Excitation tritt ein. Die Sinne schwinden bei den ersten Athemzügen, während ein eigenthümliches Trommeln in dem Gehörorgan sich kund giebt. Der Körper befindet sich in einem besonderen Wohlbehagen und die Erscheinungen der Heiterkeit treten dem Beobachter entgegen. Bei fortgesetzter Athmung tritt vollkommene Bewusstlosigkeit und bei Thieren der Tod ein. Der Name Lachgas (*laughing gas*) wurde durch die Eigenschaft der Erregung dem Gase von Davy beigelegt. Obgleich die Erregung in entgegengesetzte traurige Stimmung in seltenen Fällen sich auch kundgeben kann. Diese durch Davy bekannt gewordenen Eigenschaften wurden erst später praktisch verwerthet. Zwei Jahre früher (1844) als das Chloroform von Simpson eingeführt wurde, wandte Horace Wells, ein praktischer Zahnarzt, das Stickstoffoxydul an sich selber an, während der Chemiker Colton die Narcose leitete. Eine grosse Verbreitung fand diese Methode jedoch erst im Jahre 1863. Es wurde von Colton unter Leitung von Zahnärzten die Narcose zur Zahnextraction weiter verwerthet und gelangte 1867 zur Kenntniss des bekannten Zahnarztes Evans in Paris. Von nun beginnt die eigentliche wissenschaftliche Verwerthung

des Mittels. Am 31. März 1868 wurde von Evans im *Dental Hospital of London* bei mehreren Patienten das Gas benutzt und durch die Schenkung von 100 Pfd. St. die Mittel gewährt, um die Vorzüge und Nachtheile dieser Betäubungsmethode zu prüfen. Der erste Bericht gab die Resultate für zahnärztliche Zwecke sehr günstig an. Durch Woodhouse Brain wurde eine grosse Anzahl der Narcosen geleitet und von nun an fand das Gas eine stetige Verbreitung auf dem Continent.

Für die Anwendung des Gases werden eine zahlreiche Menge von Apparaten construirt, um die Inhalationen zu erleichtern. Es finden sich einfache Mundstücke, durch welche das Gas einfach hindurchströmt, complicirtere, welche das Zuströmen von Luft gestatten und dazu eine Anzahl von eigens construirten Gasometern, um die nöthige Quantität Gas aufzunehmen. Auch diese Apparate finden sich bei Ash & Sohn in grosser Auswahl. Was die Application des Gases betrifft, so ergiebt es sich mit Sicherheit, dass die Narcose nur in den Fällen benutzt werden kann, in welchen es sich um eine kurze Schmerzstillung handelt. Bei Zahnoperationen hat man deshalb hauptsächlich die Verwerthung dieses Gases vorgenommen. Schon weniger empfiehlt es sich, bei grösseren Operationen in der Mundhöhle dieses Anästheticum zu verwerthen. Bei geschickter Anwendung gelingt es, das Stadium der Excitation sehr zu vermindern oder über dasselbe vollkommen hinfort zu kommen. Ein sehr grosser Vortheil vor den übrigen Anästheticis liegt darin, dass Brechbewegungen bei dem ersten Einathmen fast niemals beobachtet werden. Auch ist eine Einwirkung auf die Herzthätigkeit kaum zu beobachten und nach dem Zutretenlassen der Luft ist die Narcose bei dem Patienten auch schnell vorüber und das Allgemeinbefinden ein vollkommen normales. Auch hat man versucht, mit Gemischen von Stickstoffoxydul und anderen Narcoticis zu operiren; so sind von C. Sauer Versuche mit Chloroform und Stickstoffoxydul gemacht worden, während eine lehrreiche Abhandlung über die Anwendung des Stickstoffoxydulgases allein, von Dr. Carl Grohnwald für Zahnärzte geschrieben ist.

Obgleich die praktische Verwerthung zweckmässig befunden ist, liegen für die wissenschaftliche Erklärung nur wenige und ungenügende Thatsachen vor. Es scheint, dass das Stickstoffoxydul seinen Sauerstoff nicht für die Verbrennung abgiebt, auch tritt eine chemische Verbindung des Stickstoffoxyduls mit den rothen Blutkörperchen nicht ein, da die Absorptionsverhältnisse für Blut und Wasser, wie Nawrocki nachgewiesen hat, fast gleiche sind. Es tritt bei der Einathmung Dyspnoë und Asphyxie gerade so wie bei der Inspiration anderer indifferenter Gase ein. Das Gefühl der Dyspnoë wird aber durch die Eigenthümlichkeit des Rausches unterdrückt und wir müssen uns begnügen, die Erklärung für die Wirkung des Gases darin zu finden, dass es auf die gänzlichen Apparate des Gehirns in ihrer Function durch das Gas aufgehoben werden, während eine directe Einwirkung auf die nervösen Organe des Herzens bis jetzt nicht constatirt ist. So gering auch diese wissenschaftlichen Daten sind, so geben sie für die praktische Handhabe gewichtige Fingerzeige an die Hand, welche mit den praktischen Erfahrungen übereinstimmen; erstens darf das Gas nicht lange Zeit hinter einander eingeathmet

werden, zweitens ist es zweckmässig, dem Gase mindestens $^1/_{10}$ Volumen atmosphärische Luft beizumengen; jè länger man die Narcose braucht, desto mehr Luft muss zugelassen werden; jedoch darf die Quantität nicht über $^1/_4$ Volumen betragen. Ausserdem ist es von Wichtigkeit, besonders auf die Athmung der Patienten zu achten. Dass auch bei dieser Inhalationsmethode unglückliche Ausgänge stattfinden, ist nicht zu verwundern, da durch bisher nicht erkannte Zufälligkeiten die Anwendung fast jeden Anästheticums seine Opfer gefordert hat. Die angegebenen statistischen Zahlen sprechen aber für die relative Unschädlichkeit. Es lässt sich jedoch nicht verkennen, dass die Umständlichkeit des Einathmens auffordere, nach anderen neuen Substanzen zu suchen, welche für die zahnärztliche Anwendung zweckmässig sind; so hat Verf. das Aethylidenchlorid, das nach den Angaben A. W. Hofmann's bei der Chloralbildung aus Alkohol als Nebenprodukt sich reichlich bildete, als Inhalationsanästheticum für kurze und lange Operationen mit Nutzen verwandt, und durch eine lange Reihe von Erfahrungen ist dasselbe in Berlin von C. Sauer auch bei Zahnoperationen als praktisch erprobt worden.

Phosphor, Phosphorsäure und Phosphate.

Anton v. Schrötter[1]) (in Wien) lieferte in dem deutschen amtlichen Ausstellungsberichte von 1873 eine ausführliche Darlegung des gegenwärtigen Standes der Fabrikation und der Anwendung des Phosphors (Geschichte der Entdeckung, Eigenschaften und Modificationen des Phosphors, namentlich der amorphen Modification, Fabrikation des Phosphors, Grösse der Produktion, Verwendung des Phosphors zur Fabrikation der Zündrequisiten etc.). Was die Grösse der Produktion an Phosphor betrifft, so äussert sich der Verf. in folgender Weise: „Der Gesammtbedarf an Phosphor wird gegenwärtig, so weit der Berichterstatter hierüber unterrichtet ist, nur von zwei Fabriken geliefert, nämlich von der Firma Albright und Wilson in Oldburg bei Birmingham und von Coignet & Sohn in Lyon. O. Pauli, der früher die Fabriken des Herrn Schattenmann in Buxweiler bei Strassburg leitete, hat zuerst dort und später in seiner eigenen Fabrik in Karlsruhe Phosphor von vorzüglicher Qualität erzeugt, wo er auch das sinnreiche Seubert'sche Verfahren, den Phosphor in Stangen zu ziehen, anwandte. Nach neueren Mittheilungen ist jetzt diese Fabrikation dort aufgegeben und auch sonst soll gegenwärtig in Deutschland kein Phosphor erzeugt werden, was offenbar nur in den Preisverhältnissen der Rohmaterialien seinen Grund haben kann. In Oesterreich wird gegenwärtig ebenfalls kein Phosphor mehr erzeugt. Ploy hatte früher in Obernberg in Oberösterreich, seit 1849 in Manning ebendaselbst eine Phosphorfabrik eingerichtet, die Erzeugung aber, die sich auf 250 Ctr. pro Jahr belief, im Jahre 1865 ein-

1) Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. Braunschweig 1874 Bd. III 1. Abtheil. p. 219.

gestellt. Eine zweite Fabrik wurde zu Wranowitz im Pilsener Kreise in Böhmen im Jahre 1853 von Baron Riese-Stallburg errichtet, und wurden jährlich etwa 180 Ctr. Phosphor erzeugt. Aber auch dieses Etablissement ist im Jahre 1865 ausser Betrieb gesetzt worden. Leider hat auch die Firma Joh. Dav. Stark, welche im Jahre 1847 die Phosphorfabrikation im grossen Maassstabe auf dem Werke zu Kasnau in Böhmen einführte, dieselbe im Jahre 1868 eingestellt. Als Grund wird in der bei Gelegenheit der Ausstellung vertheilten Schrift „Die Firma J. D. Stark und ihre Berg-Mineral-Werke etc.", zusammengestellt von A. Prochaska, Director der Werke in Kasnau, der hohe Preis der Knochen angegeben, der durch den grossen Aufschwung der Zuckerfabrikation in Oesterreich, namentlich in Böhmen, und durch deren Verbrauch für die Landwirthschaft theils als Knochenmehl, theils zur Erzeugung von künstlichem Dünger, bedingt wurde. Ein weiterer Grund, dass die Fabrik nicht leicht mit England im Preise des Phosphors concurriren konnte, möchte vielleicht auch darin gelegen haben, dass sie aus 25 bis 26 Ctr. Knochen nur 1 Ctr. Phosphor, d. i. 4 Proc., ausbrachte, während man, wie angegeben wird, in England 8 Proc. davon gewinnt. Der Grund dieses Verlustes lag vielleicht nur in dem Umstande, dass die Gase beim Austritt aus der Retorte einen wenn auch nur geringen Druck zu überwinden hatten, der aber genügte, das Entweichen des Phosphordampfes durch die jedenfalls poröse Retortenwand zu erleichtern. Bei den riesigen Mitteln, welche der berühmten Firma J. D. Stark zu Gebote stehen, ist es sehr zu bedauern, dass dieselbe diesen Industriezweig eingestellt hat, zumal das Maximum der Erzeugung bereits $817\frac{1}{2}$ Ctr. (im Jahre 1863) und sonst im Durchschnitt 400 Ctr. betrug. Bei der besseren Ausnützung der Knochen, wie hier gegenwärtig möglich ist, und bei zeitgemässer Verbesserung in der Fabrikation müsste eine Fabrik, die über wohlfeile Rohmaterialien (Schwefelsäure, feuerfesten Thon und Kohlen) verfügt, jedenfalls Phosphor mit Vortheil erzeugen können. Die Phosphorproduktion in England und Frankreich beträgt gegenwärtig etwa 24,000 Ctr., zu deren Erzeugung 300,000 Ctr. Knochen gehören.

A. v. Schrötter[1]) macht Mittheilungen über die Umwandlung des gewöhnlichen Phosphors in amorphen durch die Einwirkung der Elektricität. Geissler in Bonn hat schon im Jahre 1860 zu zeigen versucht, dass die Elektricität für sich diese Umwandlung bewirkt, und hat dem Verf. einige der von ihm angefertigten Glasapparate, in denen eine solche Umwandlung geschah, übergeben. Der einfachste dieser Apparate ist eine evacuirte Glasröhre von etwa 35 Centim. Länge und 2 Centim. im Durchmesser, an deren Enden die Leitungsdrähte in besonderen Ansätzen angeschmolzen waren, so dass dieselben beim Versuche mindestens 45 Centim. von einander abstanden. Die Röhre war mit Phosphordämpfen von sehr geringer Spannung erfüllt. Nach dem Versuche waren ihre Wände mit einer bräunlich-rothen bis in's Goldgelbe spielenden dünnen Schichte von amorphem

1) A. v. Schrötter, Wien. Akad. Anzeig. 1874 p. 66; Chem. Centralbl. 1874 p. 306.

Phosphor überzogen, die noch überdies an vielen Stellen die Farben dünner Körper zeigte. Der zweite, zu dem gleichen Zwecke dienende Apparat, ein Meisterstück der Glasbläserkunst, hat die Form und Grösse eines becherförmigen Champagnerglases, das doppelwandig ist. Die auf den inneren Flächen der Wände vertheilte dünne Schicht von amorphem Phosphor spielt in allen Farben dünner Körper und giebt dem Glase ein gefälliges Aussehen. Der dritte, noch künstlicher ausgeführte Apparat ist bestimmt, zu zeigen, dass die Umwandlung des Phosphors schon durch die inducirende Wirkung des Stromes eintritt. Zu diesem Behufe münden die beiden Aluminium-Leitungsdrähte in evacuirte Kugeln, in denen sich kein Phosphor befindet. Diese Kugeln werden von anderen umschlossen, die durch eine 40 Millim. lange und 1 Millim. weite Röhre verbunden sind. Die so gebildeten, ebenfalls evacuirten Zwischenräume enthalten den Phosphor, der also von den Leitungsdrähten durch eine Glaswand vollkommen abgeschlossen ist. Die Entfernung der Leitungsdrähte beträgt 26 und der Durchmesser der äusseren Kugeln 5 Centim. Der Zwischenraum der Wände der Kugeln beträgt 5 Millim. Auch hier sind die Innenwände und zwar die innere Seite der äusseren und die äussere der inneren Kugel in gleicher Weise, wie oben angegeben, mit amorphem Phosphor überzogen. Nur in den engen Verbindungsorten hat sich kein Phosphor abgelagert. Durch die angeführten Thatsachen ist wohl der Beweis hergestellt, dass die Umwandlung des Phosphors in die amorphe Modification weder durch das Licht noch durch die Wärme, welche den Strom begleiten, bewirkt wird, sondern dass dies durch die Elektricität für sich geschieht. Die lehrreichen Versuche, welche Hittorf[1]) schon im Jahre 1865 veröffentlicht hat, wurden bei einer anderen Anordnung des Apparates angestellt, indem die in Glaskugeln von 6—8 Centim. Durchmesser eingeschmolzenen Platindrähte nur einige Millimeter von einander abstanden, so dass Funken überschlugen, und die Erscheinung etwas anders, als hier beschrieben, verlief; die von Hittorf daraus gezogenen Schlüsse waren aber dieselben.

Nach der Meinung von E. Ritter[2]) entstehe schwarzer Phosphor nur, wenn der Phosphor arsenhaltig sei und rühre von der Verbindung As_2P her. Hierzu bemerkt Blondot[3]), dass diess nicht der Fall sei und theilt dann Beobachtungen über die Einwirkung des Arsens auf den Phosphor mit. Er hat Normalphosphor mit verschiedenen Mengen arseniger Säure destillirt und den Versuch sehr oft wiederholt; immer aber blieb der geschmolzene Phosphor nach dem Erkalten weiss.

L. Troost und P. Hautefeuille[4]) machen Mittheilungen über

---

1) Poggend. Annal. CXXVI p. 195.

2) E. Ritter, Compt. rend. LXXVIII p. 359; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 3 p. 151; American Chemist 1874 IV Nr. 12 p. 475.

3) Blondot, Compt. rend. LXXVIII p. 1130; Chem. Centralbl. 1874 p. 321.

4) L. Troost und P. Hautefeuille, Compt. rend. LXXVIII p. 748; Chemic. News 1874 XXIX Nr. 754 p. 206; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 482; Chem. Centralbl. 1874 p. 290.

Verbrennungswärme verschiedener Varietäten des ten Phosphors.[1] Das Aussehen des rothen Phosphors hängt von der sten Temperatur ab, die bei seiner Darstellung erreicht worden ist. Be- diese Grenze 265°, so bildet das Produkt eine prächtig rothe Masse glasigem Bruche, durch seinen Glanz an Realgar erinnernd; rother phor dagegen, der bei 440° bereitet ist, ist orange mit mattem und igem Bruche; über 500° endlich wird er wieder dichter und von Farbe lebhaft grauviolet. Der bei 580° bereitete Phosphor hat einen muscheligen ch. Die Transparenz sehr dünner Stücke erweckt den Gedanken, dass Masse eine beginnende Schmelzung erlitten habe. Bei dieser Temperatur, höchsten, welche die Verff. mit ihren Apparaten zur Anwendung bringen nten, scheiden sich nicht selten rubinrothe Krystalle in dem rothen sphor ab. Diese verschiedenen Varietäten können durch nachträgliche nperaturveränderungen allmälig in einander übergehen. Die Dichte und Verbrennungswärme, zwei mit einander innig verbundene und für die ietät charakteristische Eigenschaften, variiren continuirlich mit der Tem- atur der Bereitung, wie sich aus den Versuchen der Verff. ergiebt. Die hten wurden bei 0° bestimmt, die Verbrennungswärme mittelst des ecksilbercalorimeters gemessen, indem man den fein gepulverten Phosphor entsprechend concentrirter Jodwasserstoffsäure behandelte. Die Verff. en sich überzeugt, dass der Angriff dieser Säure auf den Phosphor immer vollständiger war, indem das Gewicht der entstandenen Phosphorsäure nau der Menge des angewandten Phosphors entsprach. Der durch 0stündiges Erhitzen im Oelbade bei 265° dargestellte Phosphor hat bei 0° Dichte 2,148, und seine Verbrennungswärme ist für jedes Gramm um 0 W.-E. höher als die des rothen krystallisirten Phosphors. Der ge- hnliche rothe Phosphor dagegen giebt bei der Verbrennung 568 W.-E. hr als letzterer. Das bei 360° erzeugte Produkt hat die Dichte 2,19 und ne um 298 W.-E. höhere Verbrennungswärme als der rothe krystallisirte osphor. Der bei 500° bereitete besitzt die Dichte 2,293 und ebenfalls ne höhere Verbrennungswärme als das genannte Präparat, und was endlich s bei 580° erhaltene geschmolzene Produkt betrifft, so konnte es nicht in nreichend grosser Menge dargestellt werden, um die Dichte zu bestimmen; ie Verbrennungswärme dagegen ist ungefähr um 50 W.-E. niedriger als die es rothen krystallisirten Phosphors. Was diesen letztgenannten betrifft, elcher offenbar aus geschmolzenem rothen Phosphor krystallisirt ist, so eträgt seine Dichte 2,34, und bei seiner Verbrennung giebt jedes Gramm 272 W.-E. Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass der rothe Phosphor, wenn r bei Temperaturen unterhalb 580° dargestellt war, eine gewisse Menge von Wärme verliert, sobald man ihn stark genug erhitzt, um ihn zur Krystallisation u bringen; der geschmolzene Phosphor dagegen, bei 580° bereitet, fixirt eine entsprechende Wärmemenge bei der Krystallisation. Die Eigenschaften des rothen Phosphors ändern sich also mit der Temperatur seiner Bereitung,

1) Jahresbericht 1873 p. 295.

und erst mit dem krystallinischen Zustande gewinnt er den Charakter einer bestimmten chemischen Species.

R. Böttger[1]) beschreibt das bemerkenswerthe Verhalten des Phosphors zu verschiedenen Metalllösungen. Der Phosphor, obwohl der Classe der Metalloide angehörend und als vollkommener Nichtleiter der Elektricität bekannt, zeigt in seinem Verhalten zu gewissen Metallsalzsolutionen ein so ausserordentlich starkes Reductionsvermögen, dass man versucht werden möchte, ihn zu den Elektricitätsleitern zu rechnen, begabt mit Eigenschaften, die man, wie z. B. beim Zink und Eisen, nur bei stark elektropositiven Metallen zu finden gewohnt ist. Legt man z. B. ein Stück wohlgereinigten Phosphor (durch Behandlung mit einer schwach erwärmten mit etwas conc. Schwefelsäure angesäuerten Lösung von doppeltchromsaurem Kali erhalten) in eine Auflösung von Chlorgold, so überzieht sich seine ganze Oberfläche in kurzer Zeit mit einer rein metallisch glänzenden, nicht selten liniendicken Schicht Goldes. In einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd umkleidet er sich, wie bekannt, mit einer krystallinischen Schicht reinsten metallischen Kupfers. Aus einer Palladiumchlorürlösung fällt er nach und nach alles Metall in Gestalt von Palladiumschwarz. In Silbersalzsolutionen scheidet sich schwarzes Phosphorsilber aus. Platin-, Uran-, Nickel-, Eisen-, Zink-, Kadmium- und Kobaltsalze werden nicht durch Phosphor bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur zersetzt.

J. T. Dann[2]) (in London) liess sich für Féron in Rouen (in England) ein Patent auf die Darstellung von Phosphor geben. Der als Ausgangspunkt dienende phosphorsaure Kalk wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, die erhaltene saure Lösung, nach Trennung vom Gypse, zu Syrupdicke eingedampft und mit pulverisirter Holzkohle zu einem Teige angemacht. Der Teig wird vollständig getrocknet und in kleine Cylinder gefüllt. Diese Cylinder schickt man in grössere Cylinder, die etwa die dreifache Länge der ersteren haben, und die zu den freigebliebenen zwei Dritteln mit Holzkohle gefüllt sind. Bevor man die Destillation beginnt, erhitzt man die Vorlage von Holzkohle bis auf ungefähr Rothgluth, so dass der abgehende Phosphor durch dieses Reduktionsmedium passiren muss. Diese Art der Destillation ist natürlich der für neu beanspruchte Theil des Patentverfahrens. J. H. Player[3]) liess sich (in England) eine Verbesserung in der Phosphorfabrikation patentiren, die darin besteht, dass man den bei der Darstellung von Phosphor sich bildenden Phosphorwasserstoff in Kupfervitriol leitet, wodurch sich Phosphorkupfer abscheidet (das wol zur Herstellung von Phosphorbronze verwendet werden kann).

Ueber Estremadura-Phosphorit macht B. Niederstadt[4])

---

1) R. Böttger, Jahresbericht der physik. Ver. zu Frankfurt a/M. 1872/73 p. 14; Chem. Centralbl. 1874 p. 321.

2) J. T. Dann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1873 p. 1428.

3) J. H. Player, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1032; Polyt. Centralbl. 1874 p. 983.

4) B. Niederstadt, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 107; Polyt. Centralbl. 1874 p. 335; Chemic. News 1874 XXIX Nr. 750 p. 165.

heilungen. Seit einigen Jahren wird zur Düngung des Erdbodens ein phorsäurehaltiges Mineral auf den Markt gebracht, welches aus der ischen Provinz Estremadura stammt. Im Jahre 1872 wurden von dem- en über 11,000 Kilo über Hamburg nach Deutschland eingeführt. Es et faustgrosse knollige Stücke von steinartiger Härte und gelbrother Farbe. dem Lahn-Phosphorit, der 3 bis 6 Proc. Eisenoxyd und bis 1,5 Proc. nerde enthält, besitzt dieses Mineral den schätzenswerthen Vorzug, dass bei der kleinen Menge der eben angeführten Stoffe, welche sich darin et, nicht dem Zurückgehen der löslichen Phosphorsäure in unlösliche aus- ɔtzt ist, welches sonst stattfindet. Dieser Gehalt an Phosphorsäure ist ɔch bedeutend herab gedrückt durch eine grössere Menge Quarz und er- ht nach dem Ausweis vieler Proben kaum mehr als 28 Proc., während ker-, Curaçao- etc. Guano über 34 Proc. Phosphorsäure enthalten. Das dem Estremadura-Phosphorit dargestellte Superphosphat muss also auch sprechend ärmer an Phosphorsäure sein. Der Verf. theilt folgende Analysen ı Estremadura-Phosphorit mit, indem er bemerkt, dass der Gehalt desselben kohlensaurem Kalk sehr schwankend ist und manchmal sogar mehr als Proc. beträgt. I bezieht sich auf Cargo „Porto-Packet", II auf Cargo Iaria Sophia", III auf Cargo „Catharina", IV auf Cargo „Stamboul".

	I	II	III	IV
Phosphorsaurer Kalk (Ca_3PO_8) . .	54,691	62,352	57,369	59,594
Phosphorsaure Magnesia (Mg_3PO_8) .	7,010	1,605	0,708	3,977
Kohlensaurer Kalk	8,065	13,688	7,385	13,327
Schwefelsaurer Kalk	1,200	2,440	1,599	0,858
Eisenoxyd	0,621	0,528	0,453	0,910
Thonerde	0,165	0,985	0,405	0,427
Fluorcalcium	1,520	1,204	1,822	0,983
Mangan	Spur	—	—	Spur
Kieselsäure	25,720	16,412	29,428	19,164
Wasser	0,250	0,175	0,790	0,721
Zusammen	99,242	99,389	99,959	99,961

Die in den beiden zuerst aufgeführten Stoffen enthaltene Phosphorsäure beträgt ei I 28,850, bei II 29,679, bei III 26,663, bei IV 29,455 Proc.

C. Aeby[1]) giebt die Resultate seiner Arbeit über die Constitution es Knochenphosphates und glaubt sich zur Aufstellung der Formel $a_3P_2O_8 + {}^1/_3CaO$ berechtigt. F. Wibel[2]), die Untersuchung Aeby's ritisch beleuchtend, hält die alte, von allen Chemikern anerkannte Formel $a_3P_2O_8$ aufrecht, wogegen C. Aeby[3]) replicirt.

C. Morfit[4]) (in Baltimore) liess sich mehrere Patente auf die Dar- stellung von Calciumphosphat und Aluminiumphosphat aus ɔogenanntem Felsenguano (in England) geben, die etwas Neues nicht enthalten.

1) C. Aeby, Journ. f. prakt. Chemie V p. 308; VI p. 169; VII p. 37.

2) F. Wibel, Journ. f. prakt. Chemie IX p. 113; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 221.

3) C. Aeby, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 555; Journ. f. prakt. Chemie IX p. 469.

4) C. Morfit, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 601; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 12 p. 571.

Das früher [1]) besprochene Verfahren des Entphosphorns der Eisenerze von J. Jacobi in Kladno in Böhmen besteht bekanntlich darin, dass die Erze mit einer Säure des Schwefels, und zwar am besten und billigsten mit schwefliger Säure, behandelt werden, wodurch die vorhandenen unlöslichen basischen Phosphate in saure lösliche Phosphate übergeführt werden und in Lösung gehen. Aus der erhaltenen Lösung wird durch blosses Erhitzen ein Theil der vorhandenen Thonerde und Eisenphosphate abgeschieden oder, es wird die Lösung mit Kalk versetzt und der hierbei entstandene Calciumphosphate haltende Niederschlag der Landwirthschaft oder der chemischen Industrie zugeführt. Die durch Erhitzung ausgeschiedenen Niederschläge werden nun neuerdings in der Fabrik chemischer Produkte von Carl Rademacher u. Co. in Prag [2]) zu phosphorsauren Salzen verarbeitet. Ihre Zusammensetzung ist nicht constant, doch geben die folgenden Analysen einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung derselben. 100 Thle. des Niederschlages enthielten bei mehreren Versuchen:

Phosphorsäure	20,74	22,72	24,2	22,12	Thle.
Thonerde	22,72	25,03	25,34	27,15	„
Eisenoxyd	1,56	1,78	2,96	2,82	„
Unlösliches	7,07	4,59	3,74	4,20	„
Wasser	38,06	36,19	35,79	33,16	„
Schwefelsäure	9,51	9,11	8,89	10,08	„

In der genannten Fabrik wurden seit Anfang des Jahres 1873 bis September desselben Jahres etwa 1800 Ctr. Kalialaun aus Kladnoer Phosphaten dargestellt und die hierbei gewonnene Lösung von Phosphorsäure, welche circa 25procentig war, auf Calciumsuperphosphat mit 21—23 Proc. Phosphorsäuregehalt verarbeitet. Der Alaun wird grösstentheils als krystallisirter Alaun in den Handel gebracht und nur ein kleiner Theil davon als gebrannter Alaun zum Klären von Flüssigkeiten verkauft.

J. Kolb [3]) bespricht die Bildung des Calciumsuperphosphates. Aus seinen Versuchen schliesst er, dass die erste Einwirkung der Schwefelsäure auf Tricalciumtriphosphat von der Bildung freier Schwefelsäure begleitet ist, und dass in einer zweiten Phase der Reaktion, welche weit langsamer verlaufe, die Phosphorsäure den Ueberschuss des Tricalciumphosphates in Monocalciumphosphat umwandelt. Nach dem Verf. bilde sich niemals Dicalciumphosphat, wie früher angegeben wurde.

Aug. Vogel [4]) macht Mittheilungen über den phosphorsauren Kalk als Nebenprodukt der Leimfabrikation. Bekanntlich werden in Leimfabriken, in denen man Knochenleim darstellt, die Knochen mit Salzsäure behandelt, welche den phosphorsauren Kalk unter Zurück-

---

1) Jahresbericht 1870 p. 16; 1871 p. 13; 1872 p. 10.

2) Aus Alex. Bauer's Ausstellungsberichte über die chem. Grossindustrie durch Dingl. Journ. CCXII p. 485 und Deutsche Industriezeit. 1874 p. 77.

3) J. Kolb, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 594; Chemic. News 1874 XXIX Nr. 757 p. 235.

4) Aug. Vogel, Buchner's Repertor. 1874 XXIII p. 264; Chem. Centr. 1874 p. 439.

ung der Leimsubstanz auflöst. Diese saure Flüssigkeit versetzt man, um darin gelösten phosphorsauren Kalk zu gewinnen, mit überschüssigem stischen und kohlensauren Kalk. Der getrocknete Absatz ist ein Gemge aus phosphorsaurem Kalk mit kaustischem und kohlensaurem Kalk. lvoda hat durch Titriren mit essigsaurem Uran die Phosphorsäure in iem Produkte quantitativ bestimmt. Als Mittel aus mehreren Bestimgen ergiebt sich der Phosphorgehalt zu 18 Proc. Da hiernach der Ge an phosphorsaurer Kalkerde durchschnittlich über 40 Proc. beträgt, so fte sich dieses Nebenprodukt der Leimfabrikation unter „Umständen" vorilhaft als Düngmittel verwenden lassen (was bekanntlich schon längst geieht! d. Red.). Pavesi u. Rotondi[1]) besprachen die Anwendung r schwefligen Säure zur Bereitung von Superphosphaten. der Absicht, die Schwefelsäure bei der Bereitung von Superphosphaten rch ein billigeres Material zu ersetzen, haben die Verff. Lösungen von iwefliger Säure auf Knochenpulver einwirken lassen. Bezüglich der Löshkeit des Calciumphosphates in wässeriger schwefliger Säure und der aus ser Lösung sich absetzenden Krystalle haben sie die früheren umfassenren Angaben von W. Gerland[2]) bestätigt gefunden.

Lutscher[3]) nahm (in Frankreich) ein Brevet auf die Darstellung n phosphorsauren Alkalien und auf die Anwendung dieser Veridungen zur Darstellung von Aetzalkalien. Man behandelt die iosphate mit Salzsäure, wodurch sich Chlorcalcium und ein saures Calciumiosphat bilden, die eine Doppelverbindung eingehen. Beim Eindampfen eibt das überschüssige Chlorcalcium in Lösung. Das Doppelsalz wird in 'asser gelöst und die Lösung mit Kalk gefällt, wodurch sich Calciumphosiat niederschlägt, während Chlorcalcium in Lösung bleibt. Das Calciumiosphat wird in einer Lösung von schwefliger Säure gelöst und die Lösung it Natriumsulfat gefällt. Phosphorsaures Natrium bleibt in Lösung, wähnd Gyps unlöslich sich abscheidet. Will man Aetznatron darstellen, behandelt man das Natriumphosphat mit Kalk, wodurch Calciumphosphat generirt wird, während sich Aetznatron bildet.

Storck u. Cie.[4]) liessen sich (in England) Verbesserungen in der Hertellung von Phosphaten patentiren, bestehend a) in der Anwendung von aryt, Strontian und Bleioxyd oder deren Salzen zur Trennung der Phosphoriure und Schwefelsäure; b) in der Bereitung von Ammonphosphat aus sauem Calciumsulfat und Ammonsulfat; c) in der Darstellung von Natriumhosphat durch Erhitzen des Ammonphosphates mit Natronlauge. Ein ähniches Patent liess sich Vaughan[5]) (in London) für A. Striedter in 'aris geben; ebenso auch A. Brown[6]).

---

1) Pavesi und Rotondi, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874). 818; Chem. Centr. 1874 p. 439.
2) Jahresbericht 1864 p. 186; 1869 p. 223; 1870 p. 205; 1871 p. 261.
3) Lutscher, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 1 p. 47.
4) Storck u. Cie., Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1564.
5) Vaughan, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 195.
6) A. Brown, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 195.

B. W. Gerland[1]) (in Macclesfield) erhielt (in England) für H. und E. Albert (in Biebrich) ein Patent auf die Darstellung von Phosphorsäure und Phosphaten. Das Wesentliche des Verfahrens besteht darin, dass man ein natürliches eisen- und thonerdehaltiges Phosphat mit kalter verdünnter Schwefelsäure behandelt, wodurch sich nur Phosphat und Carbonat lösen, während Thonerde, Eisen, Kieselerde und Fluorverbindungen ungelöst zurückbleiben.

C. Scheibler[2]) beschreibt eine Methode der Darstellung der Phosphorsäure, besonders in der Zuckerfabrikation. Hierzu benutzt man am besten die käuflichen Superphosphate und zwar selbstverständlich nur die reinen, nicht etwa die mit Ammoniaksalzen oder anderen löslichen Stoffen versetzten. Laugt man diese Superphosphate mit Wasser aus, so erhält man eine Lösung, die wesentlich freie Phosphorsäure neben saurem phosphorsaurem Kalk und Gyps enthält. Durch systematische Auslaugung, indem man die ersten Auszüge von Neuem mit frischem Superphosphat in Berührung bringt etc., kann man den Gehalt der Lauge an den beiden erstgenannten Bestandtheilen bis zu einem hohen Grade anreichern, während der Gypsgehalt derselben nicht bemerklich steigt. Man verfährt hierbei ungefähr nach demselben Princip, wie bei der Auslaugung der Rübenschnitzel durch Diffusion. Die Darstellung dieser Superphosphat-Auszüge hat keine Schwierigkeit und ein Arbeiter ist bald darauf eingeübt. Erforderlich sind eine Anzahl (etwa 3—4 Stück) oben offener Auslaugebottiche, die zweckmässig mit Blei ausgekleidet sein können. In dem ersten derselben wird etwa 1 Thl. Superphosphat mit 3—4 Thln. Wasser durch kräftiges Umrühren zu einer dünnen Milch gemischt. Man lässt absetzen und bringt die überstehende Lauge in den zweiten Bottich zu einer frischen Menge Superphosphat, während man den Bodensatz im ersten Bottich mit frischem Wasser anrührt u. s. f. In dem zuletzt angesetzten Bottich erhält man dann eine starke Lauge, während das Phosphat des ersten Bottichs mehr oder weniger erschöpft ist und dessen Bodensatz wesentlich nur aus Gyps besteht. Man entfernt diesen Gypsschlamm aus dem ersten Bottich und beschickt ihn von Neuem mit frischem Superphosphat, wodurch er nunmehr in der Reihenfolge zum letzten Bottich wird. Der ausgelaugte Gypsschlamm, dem immer noch etwas lösliche Phosphorsäure anhaftet, oder unaufgeschlossenes Phosphat innewohnt, wird, um diese Bestandtheile nicht zu verlieren, am besten in der Weise verwerthet, dass man ihn in den Stallungen ausbreitet und die Miststätten damit begiesst. Bei dieser Verwendung dient er dann noch als kräftiges Ammoniak-Absorbens und trägt zur Verbesserung der Stallluft bei. Die erzielte concentrirte Phosphatlauge enthält als Hauptbestandtheil Phosphorsäure, ferner sauren phosphorsauren Kalk, sowie eine bestimmte Menge Gyps;

---

1) B. W. Gerland, Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1874 p. 661; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 12 p. 575.

2) C. Scheibler, Dingl. Journ. CCXI p. 275; Chem. Centr. 1874 p. 195; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 10 p. 472.

sie kann für Entkalkungszwecke, dort wo man den Gyps nicht scheut, wie z. B. bei den letzten Produkten, direct angewandt werden. Um den Gypsgehalt ganz wesentlich zu verringern resp. völlig zu entfernen, bedarf es einer wenig kostpieligen Vorrichtung, welche gestattet, die Lauge durch Eindampfen zu concentriren. Hierzu sind nun eine oder mehrere flache Bleipfannen, gebildet aus Bleitafeln mit aufrecht umgebogenen Rändern erforderlich, die durch abgehende Dämpfe geheizt werden können. In dem Maasse, wie in diesen Pfannen die Lauge concentrirt wird, krystallisirt der Gyps aus und zuletzt resultirt eine Flüssigkeit von einem hohen Gehalte an Phosphorsäure und saurem phosphorsauren Kalke, die verhältnissmässig nur wenig Gyps enthält. Den vorhandenen sauren phosphorsauren Kalk dieser concentrirten Flüssigkeit kann man, was zweckmässig ist, dadurch beseitigen, dass man ihn durch Schwefelsäure in Phosphorsäure und Gyps spaltet. So lange man immer mit demselben Superphosphat arbeitet und die Auszüge davon durch Verdampfung auf dieselbe Saccharometerdichtigkeit oder Grädigkeit nach Baumé etc. bringt, ist es nur nöthig, ein für allemal die in der Lauge vorhandene Kalkmenge zu bestimmen, um darnach die Menge Schwefelsäure zu berechnen, welche erforderlich ist, um diesen Kalk als Gyps auszufällen. Da die concentrirte Lauge bereits mit Gyps gesättigt ist, so kann dieser neu entstehende Gyps nicht gelöst bleiben, er fällt quantitativ aus und die Flüssigkeit selbst wird nicht reicher an Gyps, als sie vor dem Ausfällen war. Diesen Gyps, sowie denjenigen, welcher sich beim Eindampfen der Laugen in den Bleipfannen abscheidet, bringt man in den mit frischem Superphosphat zu beschickenden Auslaugebottich zurück, um die diesem Gypse anhaftende Phosphorsäure nicht zu verlieren.

In der hier geschilderten Weise erzielt man zuletzt eine Lösung, welche wesentlich fast nur aus Phosphorsäure besteht und nur so wenig Gyps enthält, als der Löslichkeit desselben in dieser sauren Flüssigkeit entspricht. Für die meisten Zwecke dürfte dieselbe in dieser Reinheit völlig genügen, aber es ist leicht, dieselbe vollkommen gyps- oder vielmehr schwefelsäurefrei zu machen, wenn man noch in folgender Weise verfährt: Man ermittelt ein für allemal den Gypsgehalt einer nach obiger Vorschrift dargestellten Phosphorsäure für eine bestimmte Concentration und behandelt dieselbe mit der erforderlichen meist kleinen Quantität eines für diesen Zweck besonders dargestellten dreibasischen Bariumphosphates. Das letztere stellt man sich dar, indem man ein bestimmtes Volum der rohen Phosphorsäure mit einer dem Phosphorsäuregehalte entsprechenden Quantität von in Wasser gelöstem Chlorbarium versetzt, die Mischung mit Soda, Aetznatron oder Ammoniak neutralisirt und den entstehenden Niederschlag, welcher dreibasischer phosphorsaurer Baryt ist, auswäscht. Trägt man diesen Niederschlag noch feucht in die zu reinigende Phosphorsäure ein, so vereinigt sich die Schwefelsäure des Gypses mit dem Baryt dieses zugefügten Niederschlages zu unlöslichem schwefelsauren Baryt, der sich zu Boden setzt, während die Phosphorsäure des Barytpräparates, wo sie wie der Kalk des Gypses in Lösung bleiben. Die so erhaltene Phosphorsäure ist frei von Schwefelsäure und enthält nur geringe Mengen Kalk.

Blanchard, Bang und Provost[1]) erhielten (in Frankreich) ein Patent auf die Herstellung von reiner Phosphorsäure. Das nach einem von den Erfindern schon früher patentirten Verfahren bereitete Calciumsuperphosphat wird mit einer passenden Menge Schwefelsäure zersetzt und die Lösung, welche neben freier Phosphorsäure einen Ueberschuss von Schwefelsäure, Calciumsuperphosphat und Eisensalze enthält, in einem Flammofen bis zur Syrupconsistenz eingedampft und dann zur Rothglut erhitzt; die Schwefelsäure entweicht und Kalk- und Eisensalze werden in unlösliche Pyrophosphate umgewandelt. Man hat nur die Masse mit Wasser aufzunehmen, um eine Lösung reiner Phosphorsäure zu erhalten. Stock[2]) (in Paris) liess sich (in Frankreich) ein Brevet auf eine Methode der Darstellung von Phosphorsäure ertheilen, die einfach darin besteht, dass man die rohen Phosphate mit Salzsäure, die Lösung mit Barythydrat (warum nicht mit Bariumcarbonat? d. Red.) behandelt und den Bariumphosphat durch Schwefelsäure zersetzt.

Jul. Thomsen[3]) beschreibt die Darstellung krystallisirter unterphosphoriger Säure. Diese gelingt nach dem Verf. in folgender Weise. 285 Grm. oder 1 Mol. reines unterphosphorigsaures Barytsalz, $Ba(PO_2H_2)_2 + H_2O$ werden in etwa 2 Liter Wasser gelöst und mit 1 Mol. oder 98 Grm. Schwefelsäure H_2SO_4, welche vorher mit ihrem 3—4fachen Gewichte Wasser verdünnt wird, zersetzt. Von gewöhnlicher concentrirter Säure wird man ungefähr 101,5 Grm. gebrauchen. Man schüttelt die Flüssigkeit gut und lässt sie alsdann bis zum nächsten Tage stehen, damit das Bariumsalz sich absetzen kann, denn eine Filtrirung ist äusserst mühsam. Man zieht alsdann mittelst eines Hebers die völlig klare Flüssigkeit ab und decantirt den Niederschlag. Die erhaltene Lösung der unterphosphorigen Säure, die kaum eine Spur von Baryt mehr enthält, wenn man die richtigen Quantitäten abgewogen hat, wird nun rasch Anfangs in Porzellanschalen kochend eingedampft. Wenn die Flüssigkeit bis auf etwa $^1/_{10}$ ihres ursprünglichen Volumens eingedampft ist, wird die fernere Concentration in einer Platinschale ausgeführt, indem man ein Thermometer in die Flüssigkeit taucht, um die Temperatur controliren zu können. Da der Quecksilberbehälter des Thermometers ganz von der Flüssigkeit bedeckt sein muss, ohne den Boden des Gefässes zu berühren, ist es nicht zweckmässig, mit geringeren Quantitäten als etwa 200 Grm. unterphosphorigsaurem Barytsalz zu arbeiten, weil im entgegengesetzten Falle die resultirende concentrirte Säure ein zu geringes Volumen giebt. Die Erwärmung der Platinschale geschieht durch eine mit Drahtnetz gedeckte Gasflamme, damit sich die Wärme über den Boden des Gefässes gleichmässig vertheile. Die Concentration wird nun fortgesetzt, indem man die Temperatur allmälig bis 105⁰ steigen lässt, bei welcher Tem-

1) Blanchard, Bang u. Provost, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1873 p. 1421.

2) Stock, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1873 p. 1317; Bullet. de la soc. chim. 1873 XX Nr. 20 p. 480.

3) Jul. Thomsen, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 994; Chem. Centr. 1874 p. 532.

peratur der grösste Theil des Wasser verflüchtigt wird. Bei dieser Temperatur färbt sich die Flüssigkeit gewöhnlich etwas, indem sich eine ganz geringe Quantität eines fremden Körpers ausscheidet und auch eine ganz geringe Menge Barytsalz sich niederschlagen kann. Die Flüssigkeit, welche fast das reine Hydrat ist, wird alsdann heiss durch ein gewaschenes Filter filtrirt, wodurch eine völlig farblose Flüssigkeit resultirt; die Filtrirung verläuft schnell. Die Flüssigkeit wird in der gereinigten Platinschale weiter concentrirt, ohne zu sieden; indem man die Temperatur allmälig auf 110° bringt, und nachdem man eine Viertelstunde lang diese Temperatur erhalten hat, lässt man sie allmälig bis 130° steigen, indem man das Sieden vermeidet. Die Säure fliesst nun ganz ruhig, zeigt keine Luftblasen und auch keinen Geruch von Phosphorwasserstoff, dampft aber etwas, indem sich etwas Säure verflüchtigt. Durch vorsichtiges Erwärmen kann man die Temperatur gar bis auf 138° bringen, ohne dass eine Zersetzung eintritt. Wenn die Säure etwa 10 Min. auf 130° erwärmt gewesen ist, wird die Flamme entfernt, die Säure abgekühlt, in ein mit Stöpsel versehenes Glasgefäss gegossen. Wenn richtig gearbeitet worden ist, ist die Säure nun genau das Hydrat H_3PO_2; die Analyse giebt über 98 Proc. unterphosphoriger Säure; der Rest ist phosphorige Säure oder Phosphorsäure. Man kühlt nun das Glasgefäss bis einige Grad unter 0° ab, berührt den Boden mit einer Glasstange, wenn die Krystallisation nicht schon eingetreten ist, und lässt alsdann stehen. Die Säure erstarrt dann zu einer weissen, in grossen Blättern krystallisirten Masse. Wenn die krystallisirte Säure der gewöhnlichen Lufttemperatur ausgesetzt wird, schmilzt sie allmälig, erstarrt aber wieder, wenn man das Gefäss in kaltes Wasser setzt. Die unterphosphorige Säure zeigt ebenso wie die anderen Säuren des Phosphors in schöner Art die Phänomene der Ueberschmelzung. Selbst nicht völlig concentrirte unterphosphorige Säure scheidet zahlreiche Krystalle ab, wenn man einige schon fertig gebildete Krystalle der Säure in die abgekühlte Säure bringt.

A. W. Hofmann[1]) macht Mittheilungen über flüssigen Phosphorwasserstoff. Die Darstellung desselben gelingt leicht, wenn man der Vorschrift von P. Thenard folgt. Der Verf. bedient sich zu dem Ende eines U-Rohres mit starken Glaswänden von 3—4 Millim. Durchmesser, dessen umgebogene Schenkelenden mit Glashähnen versehen sind. Dasselbe ist mit einer Kältemischung von etwa — 16 bis 20° umgeben. Der aus 30 bis 50 Grm. (möglichst frisch bereitetem) Phosphorcalcium langsam entwickelte Phosphorwasserstoff ist hinreichend, um in dem Bug eine durchsichtige Schicht der flüssigen Verbindung abzusetzen, welche für den Zweck der Vorlesung genügt. Die Entwickelungsflasche trägt eine schief durch den Kork tretende weite Röhre, welche unter der Oberfläche des Wassers von etwa 60° mündet, und durch welche man die Stückchen Phosphorcalcium einwirft. Eine halbe bis dreiviertel Stunden genügen für eine Operation. Während sich die flüssige Verbindung ansammelt, entweicht selbstentzündliches

1) A. W. Hofmann, Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1874 p. 531; Dingl. Journ. CCX p. 156; Chem. Centr. 1874 p. 338.

Phosphorwasserstoffgas. Verdrängt man dasselbe durch einen Kohlensäurestrom, so tritt nach einigen Augenblicken an die Stelle der glänzenden Flamme ein kaum leuchtender Kegel grünlichen Lichtes von so geringer Temperatur, dass sich eine Kerze an demselben nicht mehr entzünden lässt. Es ist der in dem Kohlensäurestrom verdunstete flüssige Phosphorwasserstoff, welcher mit der Luft in Berührung verbrennt. Nunmehr wird die Kohlensäure wieder durch einen Strom brennbaren Gases, Wasserstoff z. B., ersetzt, und schon nach wenigen Augenblicken erscheint wieder eine leuchtende Flamme, welche von der des Phosphorwasserstoffgases nicht zu unterscheiden ist.

Wasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd.

J. S. Christopher und J. F. Lackersteen[1]) stellen (nach einem englischen Patente) Wasserstoffgas dar, indem sie überhitzten Wasserdampf über metallisches Mangan oder eine Legirung desselben leiten. (Welche Vorzüge das kostspielige Mangan vor dem Eisen haben soll, ist nicht gesagt. d. Red.)

Jul. Löwe[2]) lieferte Beiträge zur Darstellung des Wasserstoffgases. Bei der Bereitung des Wasserstoffgases aus metallischem Zink und hinreichend verdünnter Schwefelsäure tritt bekanntlich häufig als Verunreinigung des Wasserstoffgases eine Beimengung von Schwefelwasserstoffgas auf, dessen Gegenwart öfters schon durch den Geruch, in geringerer Menge meist mit Sicherheit beim Anstreichen des Gases an Bleipapiere in kürzerer oder längerer Zeit an der Bräunung derselben zu beobachten ist. Da das Zink des Handels oft nicht hinläuglich rein zu diesem Zwecke ist und eine Nachreinigung mittelst Granulirung desselben oft nur theilweise ihren Zweck erfüllt, so ist man meist genöthigt, das Wasserstoffgas, selbst oft mehr technischen Zwecken dienend, von dem Gehalte an Schwefelwasserstoffgas in der Art zu befreien, dass man es vor dem Gebrauche alkalische Bleiauflösungen u. dergl. passiren lässt. Recht zweckdienlich zur Vermeidung des freien Auftretens von Schwefelwasserstoffgas, mag nun das zur Verwendung kommende Zink oder selbst die Schwefelsäure nicht völlige Garantie für Reinheit bieten, erwies sich in solchem Falle ein Zusatz von Kupfervitriollösung zu der die Action einleitenden verdünnten Schwefelsäure. Der Schwefelwasserstoff wird durch die anwesende Kupferauflösung innerhalb des Entwickelungsapparates in der Art zersetzt, dass Schwefelkupfer zur Ausscheidung kommt. Ein Theil des Kupfers der Kupfervitriolauflösung wird nun allerdings durch den metallischen Contact mit dem Zink als metallisches Kupfer ausgeschieden und entgeht somit dieser Theil seinem Zwecke, das Schwefelwasserstoffgas bei der ferneren Entwickelung zu zersetzen, wodurch

---

1) J. S. Christopher u. Lackersteen, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 4 p. 190.

2) Jul. Löwe, Dingl. Journ. CCXI p. 193; Polyt. Centralbl. 1874 p. 392; Chem. Centr. 1874 p. 1874 p. 163.

rlich ein grösserer Verbrauch an Kupferlösung erfolgt, als zur Beseitigung Schwefelwasserstoffgases allein erforderlich gewesen wäre. Man muss alb Bedacht nehmen, dass das Säuregemisch bei fortgesetzter Entwicke- ; eine bläuliche Farbe behält und somit bei längerer Dauer der Gasberei- ; den Zusatz der Kupfervitriollösung mit einigen Tropfen erneuern. Eine lösung von schwefelsaurem Kadmium verhält sich der Kupferauflösung og, nur lässt sich hier weniger leicht die Erschöpfung der zugesetzten lösung erkennen, wie an der blauen Farbe der Kupferlösung. Der Zu- genannter metallischer Salzlösungen erfüllt bekanntlich noch den weiteren ck, nämlich eine lebhaftere Gasentwickelung zu bewirken.

Den angeblichen Kohlenwasserstoffgehalt des mit Zink twickelten Wasserstoffgases bespricht Ch. Violette[1]). In . meisten Lehrbüchern der Chemie findet sich die Angabe, dass das mit k und verdünnter Säure entwickelte Wasserstoffgas ausser Arsen- und wefelwasserstoff auch Kohlenwasserstoffe enthalte. Dies wäre in Bezug die Frankland'schen Versuche über die Leuchtkraft des comprimirten sserstoffgases beachtenswerth, da, wenn nicht für die Entfernung der hlenwasserstoffe gesorgt würde, das Leuchten wohl von diesen herrühren nte; denn wenn auch bei gewöhnlichem Drucke die Gegenwart von hlenwasserstoffen im Wasserstoffgas ein Leuchten desselben nicht bedingen chte, so könnte dies sehr wohl bei erhöhtem Druck der Fall sein. Viol- tte hat daher über diesen Gegenstand eine Untersuchung ausgeführt. Er twickelte in gewöhnlicher Art mittelst Zink Wasserstoffgas und reinigte sselbe, indem er es nach der Vorschrift von Dumas durch eine Reihe von Meter langen Röhren leitete, von denen die erste salpetersaures Blei, die eite schwefelsaures Silber, die dritte kaustisches Kali, die vierte mit con- ntrirter Schwefelsäure imprägnirten Bimstein enthielt. Das Wasserstoff- s ging dann durch einen Kugelapparat mit klarem Barytwasser und zu- tzt nochmals durch eine Röhre mit concentrirter Schwefelsäure. An diese hloss sich ein Verbrennungsrohr von 80 Centim. Länge mit rothglühendem upferoxyd. Daran war zunächst ein U-Rohr zur Condensation des Wassers, nn ein zweiter Kugelapparat mit klarem Barytwasser angefügt, dessen Aus- römungsröhre mit einem in Wasser tauchenden Glasrohre verbunden war. ei den ersten Versuchen zeigte sich immer eine Trübung des hinter dem erbrennungsrohr eingeschalteten Barytwassers; auch war das in dem U-Rohr ondensirte Wasser stark sauer. Es ergab sich, dass dies von einem Selen- ehalt des Kupferoxydes herrührte, wodurch die Bildung von seleniger Säure eranlasst wurde. Das Kupferoxyd wurde nun durch wiederholtes Glühen in inem Luftstrome und Reduktion im Wasserstoffstrome vollständig von Selen efreit, und dann der Versuch wiederholt. Nunmehr blieb das hinter dem 'erbrennungsrohr angebrachte Barytwasser vollständig klar, obschon der Ver- uch so lange fortgesetzt wurde, dass sich in der U-Röhre 35 Grm. Wasser ngesammelt hatten. Der Versuch wurde dann unter Weglassung der beiden

---

1) Ch. Violette, Compt. rend. LXXVII p. 940; American Chemist 1874 IV Nr. 9 p. 352; Dingl. Journ. CCXI p. 158; Polyt. Centr. 1873 p. 1437.

Röhren, welche mit Schwefelsäure getränkten Bimstein enthielten, wiederholt, und dabei dasselbe Resultat erhalten. Das mit Zink entwickelte Wasserstoffgas enthält also keinen Kohlenwasserstoff, und die Leuchtkraft desselben im comprimirten Zustande kann demnach nicht einem Kohlenstoffgehalte desselben zugeschrieben werden. Das mit Gusseisen oder Schmiedeeisen entwickelte Wasserstoffgas enthält dagegen bekanntlich Kohlenwasserstoffe, und diese werden von den zur Reinigung des Wasserstoffgases gewöhnlich angewendeten Stoffen nicht absorbirt. Als solches Wasserstoffgas in dem beschriebenen Apparat angewendet wurde, bemerkte man alsbald eine starke Trübung des Barytwassers.

Alphons Oppenheim[1]) (in Berlin) bringt in seinem vortrefflich verfassten Referate über die *„Elemente des Wassers“* in dem A. W. Hofmann'schen Ausstellungsberichte eine anziehend geschriebene Schilderung des heutigen Standpunktes der Herstellung und der Anwendung des Wasserstoffsuperoxydes, die wir auszugsweise und hier und da ergänzt im Nachstehenden mittheilen. Im Jahre 1818 liess Thénard Säuren auf Bariumsuperoxyd einwirken und erhielt Lösungen, die ausserordentlich reich an Sauerstoff waren und die denselben mit auffallender Leichtigkeit abgaben. Er sah dieselben für höhere Oxydationsstufen der Säuren an, bis er bald darauf die wahre Natur der Substanz erkannte. Seine Darstellungsmethode, welche auch heute noch angewandt wird, ist die folgende. Eine bekannte Menge concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird in einem Becherglase mit 8—10 Volumen Wasser verdünnt einer Kältemischung ausgesetzt. Eine etwas geringere Menge von Bariumsuperoxyd als nöthig ist, um die Säure zu neutralisiren, möglichst frei von anderen Oxyden, namentlich von Manganoxyd, welche die Ausbeute verringern würden, wird dann mit Wasser zu einem feinen Brei zerrieben und allmälig der Säure zugesetzt, in welcher es sich ohne Aufbrausen lösen muss. Darauf fügt man mit Vorsicht verdünnte Schwefelsäure zu, um den aufgelösten Baryt als Sulfat niederzuschlagen und um Chlorwasserstoffsäure herzustellen, die so auf eine neue Menge Bariumsuperoxyd reagiren kann. Nachdem die Flüssigkeit vom unlöslichen Bariumsulfat abfiltrirt ist, setzt man wie vorhin allmälig eine neue Menge breiförmigen Bariumsuperoxyds hinzu. Derselbe Process der Präcipitation mit Schwefelsäure, der Filtration und des Zusatzes von Superoxyd wird mehrmals wiederholt. Nach dem sechsten oder siebenten Zusatz enthält die Flüssigkeit eine hinreichende Menge von Wasserstoffsuperoxyd. Nur wo es darauf ankommt, dasselbe völlig frei von Säuren zu haben, unterwirft man es jetzt noch einer succesiven Behandlung mit Silbersulfat und Bariumhydrat. Die filtrirte Lösung wird in einer Schale im Vacuum über Schwefelsäure abgedunstet. Pelouze fügt einen Brei von Bariumsuperoxyd zu einer Lösung von Fluorkieselwasserstoffsäure und filtrirt vom Fluorkieselbarium die Wasserstoffsuperoxydlösung ab. Duprey[2]) und Balard[3])

---

1) Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. Braunschweig 1874. Bd. III. 1. Abtheil. p. 41.

2) Jahresbericht 1862 p. 242.

3) Vergl. Répertoire de chimie appliquée 1862 p. 453.

nen sich einer Lösung von Kohlensäure in Wasser für denselben Zweck, ı sie sehr kleine Mengen fein gepulvertes Bariumhyperoxyd allmälig ıgen. In neuester Zeit hat J. Thomsen[1]) die folgende Modifikation Thénard'schen Verfahrens vorgeschlagen. Fein geriebenes Barium-oxyd oder das käufliche sogenannte Hydrat wird durch Eintragen in ınnte Chlorwasserstoffsäure gelöst, bis die Säure fast neutralisirt ist. Der ten und abgekühlten Lösung wird alsdann so viel Barytwasser hinzu-zt, dass die fremden Oxyde und Kieselsäure niedergeschlagen werden, dass sich ein schwacher Niederschlag von Bariumsuperoxydhydrat bildet. Lösung wird alsdann filtrirt und mit concentrirtem Barytwasser in hin-ıicher Menge versetzt, wodurch sich, wie Brodie[2]) 1863 bekannt ıte, krystallinisches Bariumsuperoxydhydrat niederschlägt. Der Nieder-ıg wird filtrirt und ausgewaschen, bis die Flüssigkeit nicht mehr auf rwasserstoffsäure reagirt. Das so erhaltene Hydrat lässt sich in feuchtem ande in verschlossenen Gefässen sehr lange unzersetzt bewahren. Zur tellung von Wasserstoffsuperoxyd wird es in verdünnte Schwefelsäure r Umrühren eingetragen. Man kann die Concentration der letzteren bis 1 Gewichtstheil Schwefelsäure in 5 Gewichtstheilen Wasser ohne Nach-l steigen lassen. Wenn die Lösung bis zu schwach saurer Reaktion ab-ımpft ist, lässt man das Bariumsulfat absetzen und filtrirt. Die drei tzt genannten Vorschläge sind als industriell zu bezeichnen. Da Wasser-fsuperoxyd bei —30° noch nicht fest wird, so kann man seine Lösungen centriren, indem man sie unter 0° abkühlt und das Wasser ausfrieren t. Hierzu bedient sich Houzeau des Carré'schen Apparats[3]). Eine se Schwierigkeit bietet der industriellen Darstellung des Wasserstoffsuper-ds seine grosse Zersetzlichkeit. Nur in angesäuerter Lösung und auch in her nur mit grosser Vorsicht kann dieser Körper in wohlverschlossenen ässen aufbewahrt werden. Holzkohle sowie einige Oxyde und Metalle etzen ihn durch blossen Contakt, am heftigsten Silber, Gold und Platin pulverförmigen Zustande.

Dass es ein heftiges Oxydationsmittel ist und in der Kälte bereits enige Säure in Arsensäure, Schwefelblei in Bleisulfat und die niedrigeren yde von Mangan, Eisen, Kobalt, Barium, Strontium und Calcium in die hsten Oxydationsstufen dieser Metalle überführt, auch Arsen und andere mente sofort vollständig oxydirt, hat wenig Auffallendes. Höchst über-chend und merkwürdig aber müssen die Beobachtungen Thénard's er-ıeinen, welche Brodie (1850) und bald darauf Schönbein erweiterten d erklärten, wonach Wasserstoffsuperoxyd nicht nur als Oxydationsmittel, ıdern auch als mächtiges Reduktionsmittel wirkt, dass es Jod in Jod-sserstoffsäure überführt:

1) J. Thomsen, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 73; ngl. Journ. CCXI p. 228; Polyt. Centralbl. 1874 p. 264; Chem. Centralbl. 64 p. 164; Chemic. News 1874 XXIX Nr. 749 p. 155; Americ. Chemist 1874 Nr. 12 p. 469.

2) Poggend. Annal. 1863 CXXI p. 372.

3) Jahresbericht 1868 p. 264.

$$J + H_2O_2 = 2\,JH + O_2,$$

dass es aus Silberoxyd metallisches Silber abscheidet:

$$Ag_2O + H_2O_2 = Ag_2 + H_2O + O_2,$$

dass es Mangansuperoxyd zu Manganoxydul reducirt:

$$MnO_2 + H_2O_2 = MnO + H_2O + O_2 \text{ u. s. w.}$$

Bei diesen Reaktionen treten immer zwei Atome Sauerstoff zu einem Molekül zusammen und hierin findet die merkwürdige Erscheinung ihre Erklärung. Zuweilen wirkt das Wasserstoffsuperoxyd fast gleichzeitig oxydirend und reducirend und diese Fälle dienen am besten zu seinem Nachweis. So führt es Chromsäure, CrO_3, vorübergehend in Ueberchromsäure über, die jedoch sehr bald in Chromoxyd und freien Sauerstoff zerfällt. Fügt man daher zu Wasserstoffsuperoxyd einige Tropfen einer Kaliumchromatlösung und etwas Salzsäure und schüttelt mit Aether, so färbt sich dieser tiefblau durch Ueberchromsäure, bald aber (besonders rasch, wenn kein Aether zugegen ist) entwickelt sich Sauerstoff und es bleibt grüne Chlorbromlösung zurück. Ebenso treten gleichzeitig beide Wirkungen auf, wenn Eisenvitriol- und Indigolösungen mit Wasserstoffsuperoxyd gemengt werden. Das Eisenoxydul wird vorübergehend höher oxydirt und sofort wieder zurückgebildet, während der Sauerstoff auf den Indigo übertragen wird und diesen entfärbt.

Durch diese Wirkungen, Reduktion und Oxydation, welche das Wasserstoffsuperoxyd in höchster Potenz zeigt, ist ihm seine industrielle Laufbahn vorgezeichnet. Diese beiden Leistungen, obgleich einander entgegengesetzt, erfüllen für eine bestimmte technische Aufgabe denselben Zweck: sie bleichen. Schweflige Säure und Zinkstaub, kräftige Reduktionsmittel, ebenso wie Chlor und Ozon kräftige Oxydationsmittel, werden, die einen wie die anderen, als Bleichmittel angewendet. Um wie viel mehr musste nicht diese Aufgabe dem Wasserstoffsuperoxyd zufallen? Schon der Entdecker des Wasserstoffsuperoxydes Thénard hatte gefunden, als er, um dessen Geschmack kennen zu lernen, diesen Körper auf die Zunge brachte, dass sie weiss wurde. Auch die Oberhaut ward dadurch unter Erregung von heftigem Jucken entfärbt. Lakmus zeigte, ohne dass es zuvor geröthet wurde, ebenso wie Curcumapapier Entfärbung.

Chevreul[1]) stellte 1863 vergleichende Versuche über die entfärbende Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds an. Eine concentrirte Lösung färbte Veilchensyrup bald grün, indem Sauerstoff frei ward. Zu den folgenden Versuchen wurden verdünnte Farblösungen genommen, nämlich Veilchensyrup, Lakmustinktur, Rothholzabkochung, Blauholzabkochung. Die Resultate waren die folgenden (siehe Tabelle S. 401).

Die Entfärbung durch Wasserstoffsuperoxyd geht demnach langsamer vor sich als durch Chlor. Tessié du Motay und Maréchal[2]) nannten es als eines der Agentien, welche sie zum Bleichen von Geweben vorschlugen,

---

1) Jahresbericht 1863 p. 627.
2) Jahresbericht 1867 p. 653.

Dauer der ɩwirkung	Veilchen	Lakmus	Rothholz	Blauholz
Minuten	Unmerkliche Entfärbung	Geringe Entfärbung	Uebergang in Rosa	—
Stunden	Vollständige Entfärbung	Fast vollständige Entfärbung		Uebergang in Gelb
Stunden	Vollständige Entfärbung aller Lösungen			

ɜm sie dieselben nach der Bleiche mit übermangansaurem Kalium in eine ung von Wasserstoffsuperoxyd zu tauchen empfahlen. Aber viel früher :anntlich bereits war von Thénard[1]) selbst dieser Körper als Bleichmittel einen speciellen Zweck, nämlich zur Restauration alter Oelgemälde und chnungen angewandt worden. Bleiweiss, welches auf alten Gemälden durch allmälige Wirkung von Schwefelwasserstoff geschwärzt ist, wird durch dünnte Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd in Sulfat verwandelt und da- ·ch in seiner ursprünglichen Farbe wieder hergestellt. Eine schöne Zeichng von Rafael mit aufgelegtem Weiss, welches schwarze Flecken erhalten tte, wurde durch eine Lösung, die höchstens ihr fünf- bis sechsfaches Volum disponiblem Sauerstoff enthielt, vollkommen gereinigt und das Papier litt bei nicht.

Eine höchst merkwürdige, bis dahin geheim gehaltene Anwendung dieses eichmittels hat vor Kurzem A. v. Schrötter[2]) an die Oeffentlichkeit gegen. Seit einigen Jahren kommen mit der Etiquette „*Eau de fontaine de nwence*, *golden*", Fläschchen mit etwa 140 Kubikcentim. einer farblosen üssigkeit in den Parfümerieläden grösserer Städte zum Verkauf. Der ɩfür geforderte Preis beträgt 20 Frcs. und ihnen verdankt, wie sich herausellt, jenes fahle Blond der Haare seine Entstehung, welches zwischen Aschrau und Hochgelb in der Mitte stehend, durch eine gewisse pikante Unnatur ie Aufmerksamkeit der Beschauer und die Neugier der Wissbegierigen herusfordert. Nach v. Schrötter's Mittheilung ist dies Geheimmittel nichts ls eine durch ihre starke Verdünnung und durch Zusatz einer geringen Ienge von Säure, wie es scheint Salpetersäure, haltbar gemachte Lösung von Vasserstoffsuperoxyd. Dieselbe enthält nach der angeführten Untersuchung ɜtwa ihr sechsfaches Volum an disponiblem Sauerstoff: 1000 Grm. der Lösung würden danach 8,6 Grm. disponiblen Sauerstoff oder 18,3 Grm. Wasserstoffsuperoxyd enthalten. Wie es sich bei einer leicht zersetzlichen Substanz voraussehen lässt, enthalten jedoch nicht alle Flacons Lösungen von derselben Stärke. Eine im Berliner Universitätslaboratorium ausgeführte Prüfung con-

1) Vergl. u. A. Jul. Dumas, Handbuch der angewandten Chemie, Nürnberg 1830. Bd. I. p. 119.

2) A. von Schrötter, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 980; Polyt. Centralbl. 1874 p. 985; im Auszuge Deutsche Industriezeit. 1874 p. 338; Chem. Centralbl. 1874 p. 569.

statirte in einem Volum der Lösung 9,4—9,8 Volum an disponiblem Sauerstoff, entsprechend in einem Liter 13,6 Grm. O oder 28,9 Grm. H_2O_2. Ein Flacon zu 20 Frcs. bietet dem Käufer also etwa 2,5—4 Grm. dieser Substanz in Lösung dar, die in der That ihren Zweck völlig, wenn auch langsam, innerhalb 4—6 Tagen, erfüllt und die ungemein grosse Wirksamkeit des Wasserstoffsuperoxyds in auffallender Art beweist. Der Name des Parfümeurs, welcher so erfolgreich auf die Börsen seiner Zeitgenossinnen zu speculiren verstand und auch der Nachwelt nicht verborgen bleiben sollte, ist E. H. Thiellay in London. Vielleicht ist er unabsichtlich der Begründer einer Wasserstoffsuperoxydindustrie geworden, die sich fortan auch ernsterer Anwendungen zu erfreuen haben mag. Vielleicht selbst ist er nicht der erste oder doch nicht der einzige Haarentfärber gewesen, wie aus einer gleich mitzutheilenden Notiz hervorgeht. Es ergiebt sich nämlich dass, was v. Schrötter zur allgemeinen Kenntniss gebracht, einzelnen Eingeweihten schon früher bekannt war. So erscheint es nach einem Briefe Schering's (dat. Berlin, 3. Juli 1874), in welchem es heisst: „Das Bleichen der Haare, Federn u. s. w. mit Wasserstoffsuperoxyd hat sich wohl bewährt; der grösste Uebelstand ist nur die leichte Zersetzbarkeit des Materials. Es wird für den genannten Zweck in England und Frankreich als *golden hair water* oder auch *Auricome* in grossen Mengen bereitet und verwendet. Auch in meiner Fabrik wird es häufiger zu gleichen Zwecken verlangt.“ Aehnlich spricht sich in Briefen vom 20. und 27. Juli 1874 Herr J. Williams (von der Firma Hopkin u. Williams in London) aus, welcher jedoch durch ihm eigenthümliche Vorsichtsmaassregeln haltbare Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd mit 10—20 Volum an disponiblem Sauerstoff (3—6 Gewichtsprocent H_2O_2) herzustellen angiebt. Die schwächere Lösung, welche sich Monate lang unverändert erhalten soll, wird zu 8 Reichsmark per Kilogrm. (in grösseren Quantitäten zu 6 Reichsmark), die stärkere Lösung zum doppelten Preise verkauft. Die im Berliner Laboratorium gefundene oben angegebene Sauerstoffmenge der Thiellay'schen Lösung, welche wohl aus der angeführten Fabrik stammen mag, entspricht ziemlich genau dem schwächeren dieser Präparate. Da die Flasche, als die Bestimmung ausgeführt wurde, bereits 4 Wochen lang geöffnet, nur halb angefüllt und mit einem gewöhnlichen Kork versehen war, so scheint die Haltbarkeit der Lösung in der That für die meisten Zwecke zu genügen.

Das Wasserstoffsuperoxyd würde nicht der erste Körper sein, dessen industrielle Anwendung von geringfügigen Anfängen ausgehend allmälig unvorhergesehene Ausdehnung gewänne. Auch das Silbernitrat diente als Haarfärbemittel der Eitelkeit der Welt, lange bevor es in der Photographie zu ihrer Umgestaltung beitrug. A. v. Schrötter spricht deshalb gewiss mit Recht den Wunsch aus, dass dasselbe als Handelsartikel zu einem mässigen Preise allgemein zugänglich werden möge und R. Böttger [1]) befürwortet, wie bereits seiner Zeit Geiger in seinem Lehrbuche der Pharmacie [2]), dessen

1) Jahresbericht 1873 p. 305.
2) Geiger, Handbuch der Pharmacie, 4. Aufl., bearbeitet von Liebig, I, p. 213.

ahme in den Arzneischatz. Dass es sich für den letzteren besser eignet Sauerstoffgas, Ozon oder gar Ozonwasser (!), liegt auf der Hand. Wäh- ferner die Ozonbleiche des Elfenbeins nur in starkem Sonnenlichte des mers vorgenommen werden kann, würde das Wasserstoffsuperoxyd höchst scheinlich ähnliche Zwecke auch mit Ausschluss des Lichtes erfüllen [1]).

Sauerstoff und Ozon.

Alphons Oppenheim [2]) lieferte im amtlichen Berichte über die nische Gruppe auf der Wiener Weltausstellung von 1873 eine erschöpfende nographie über die Darstellung des Sauerstoffs im Grossen und sen Anwendungen. Ebenso auch über das Ozon [3]).

Jul. Löwe [4]) gab Beiträge zur Darstellung des Sauerstoff- ses. Zur Bereitung des Sauerstoffgases dient bis heute noch das chlor- re Kalium als bequemster Ausgangspunkt und ist die Darstellung desselben diesem Wege bei einiger Vorsicht so wenig gefahrvoll und mühsam, dass n mit einfachen Vorrichtungen sich grössere Mengen eines reinen Gases Kürze bereiten kann. Statt der eine leichtere Zersetzung des erwähnten zes bei niederer Temperatur bewirkenden Zusätze von Kupferoxyd oder aunstein bedient sich der Verf. seit lange mit günstigem Erfolge des frisch sgeglühten billigen Eisenoxydes (*caput mortuum*), welches in nahe der ichen Gewichtsmenge innig mit dem chlorsauren Kalium verrieben wird. rtheilhaft erwies sich, das chlorsaure Kalium vor dem Gebrauche zu nmelzen und nach dem Erstarren und Erkalten darauf mit dem Caput mor- um innig zu verreiben und dieses Gemisch für die Darstellung des Sauer- offgases erst in Anwendung zu bringen. Einestheils wird durch Beachtung eses die Mischung beider wasserfrei und dadurch minder gefahrvoll für das ntwickelungsgefäss, anderentheils aber auch compakter und dadurch weniger aum erfüllend und besser wärmeleitend erhalten, wodurch die Gasentbindung itiger eintritt und deren Unterhaltung bei mässiger Temperatur gleichmässig n Statten geht. Die Gegenwart von Feuchtigkeit hat noch den weiteren achtheil im Gefolge, dass vor der eigentlichen Entwickelung des Sauerstoff- ases ein Theil der Mischung verstäubt und in den Hals, ja selbst bis zu den uleitungsröhren der Retorte zugeführt wird. Als Entwickelungsgefäss dient ür die Darstellung nicht allzugrosser Mengen des Gases wohl am besten ine untubulirte Glas-Retorte, über deren offenen Hals ein weiter etwa /₂ Meter langer Kautschukschlauch gezogen wird, welcher als Gasleitungs-

---

1) R. Böttger bespricht (Dingl. Journ. CCX p. 317) die Reagentien auf Wasserstoffsuperoxyd, namentlich die von Schönn in Vorschlag gebrachte Titansäurelösung, welche in wasserstoffsuperoxydhaltigen Flüssigkeiten eine orange oder gelbe Färbung hervorruft.

2) Amtl. Ausstellungsbericht; Braunschweig 1874. Bd. III. Abtheil. 1. p. 1—20.

3) A. a. O. p. 20—25.

4) Jul. Löwe, Dingl. Journ. CCXI p. 194; Chem. Centralbl. 1874 p. 163.

röhre dient und beliebig durch gleichweite Ansatzröhren von Glas je nach Bedürfniss verlängert werden kann. Als Unterlage für die Retorte dient ein auf einem Dreifusse ruhender dünner Thondeckel mit feinen Oeffnungen, welch' letzterer sich für viele Zwecke als Ersatz für ein Sandbad, Drahtnetz und dergl. höchst brauchbar zeigt und schon der Empfehlung werth ist, und ausserdem ein an beiden Enden offener Thoncylinder, in welchen die Retorte für das Zusammenhalten der Wärme eingesetzt wird und der gleichzeitig als Ersatz für den Retortenhalter dient. Als Wärmequelle für den Thondeckel genügt eine Gasflamme eines Bunsen'schen Brenners, um in Kürze die Gasentwickelung einzuleiten, und vereinigt genannte Einrichtung noch den weiteren Vortheil, dass nach Beendigung der Entwickelung die Retorte sich nur langsam abkühlt, wodurch dieselbe für viele gleiche Operationen brauchbar bleibt. Wurde die Gasentwickelung vor völliger Zersetzung des Retorteninhaltes unterbrochen, so lässt sich der noch unzersetzte Antheil des Gemisches leicht von dem bereits zersetzten und fest zusammengesinterten durch leichtes Abklopfen trennen wie ausgiessen und so für eine spätere Darstellung aufbewahren. Durch Auslaugen der zersetzten in der Retorte haftenden Masse mit heissem Wasser gewinnt man gleichfalls für eine neue Bereitung das Caput mortuum wieder.

J. A. Wanklyn[1]) (in London) beobachtete, dass Kupferoxyd seinen Sauerstoff leicht an Baryt abgiebt, welches dadurch in Wasserstoffsuperoxyd übergeht. Auf diese Reaktion hin will nun Wanklyn ein (in England patentirtes) Verfahren der Sauerstoffdarstellung gründen, indem er über ein bis zum Rothglühen erhitztes Gemenge von Aetzbaryt und Kupferoxyd Wasserdampf leitet, wodurch das entstandene Superoxyd seinen Sauerstoff abgiebt. Nachdem aller Sauerstoff abgegeben, leitet man Luft durch die Retorte etc. etc.

Adolf Ott[2]) schildert Löw's Apparat zur industriellen Gewinnung von Ozon[3]). Bekanntlich hat schon L. Than gezeigt, dass sich Ozon in reichlichem Maasse entwickelt, wenn wasserstoffhaltige Substanzen, z. B. Leuchtgas oder Weingeist rasch verbrannt werden. Auf Grund dieser Thatsache hat Oscar Löw (vormals Assistent der Chemie an dem College of New-York, jetzt in Colorado) den in Fig. 57 u. 58 skizzirten Apparat construirt, mit welchem grosse Mengen von Ozon erzeugt werden können. Dieser Apparat wird speciell zur Entfuselung von Whisky angewendet; mit passenden Abänderungen kann derselbe indess auch zur Essigfabrikation, zur Gewinnung von Aldehyd und zu anderen Zwecken dienen. Mit Bezug auf die erwähnten Abbildungen ist *A* ein conisch zulaufendes Fass mit abwechselnd geneigt eingelegten Glasplatten *p*, über welche der aus dem Röhrchen *g* ausströmende Branntwein in dünnen Schichten herabläuft. Um das untere Ende des Fasses liegt ein Gasrohr *d*, in welchem 24

1) J. A. Wanklyn, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1033; Dingl. Journ. CCXIII p. 264.
2) Ad. Ott, Dingl. Journ. CCXIII p. 130.
3) Jahresbericht 1873 p. 306.

bis 30 Bunsen'sche Brenner i eingesetzt sind. Oberhalb d ist ein Luftzuführungsrohr b, von welchem radiale Röhrchen f abzweigen, um die Luft durch Oeffnungen c in das Fass eintreten zu lassen. Der Verticalabstand zwischen den Oeffnungen der Brenner i und der Röhrchen f beträgt 25 bis 50 Millim. Lässt man nun durch das Rohr b einen kräftigen Luftstrom eintreten, so wird derselbe, wenn aus dem Röhrchen f über die klein gehaltenen

Fig. 57.

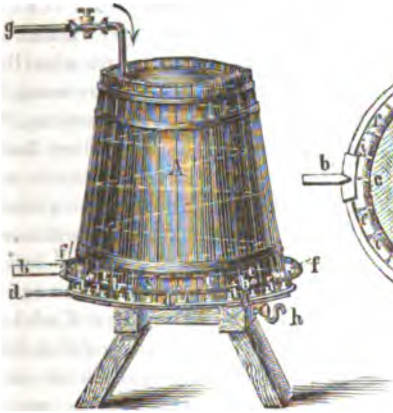
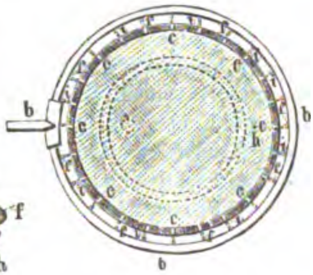


Fig. 58.



Flammen der Brenner i streichend, grosse Mengen Ozon durch die Oeffnungen c in das Innere des Fasses führen, wo im vorliegenden Falle die Oxydation der Fuselöle mit grosser Schnelligkeit vor sich geht. h bezeichnet den Abzugshahn.

Em. Schöne[1]) veröffentlichte seine Arbeiten über das Verhalten von Ozon zu Wasser, woraus folgt, dass 1) Ozon Wasser nicht zu Wasserstoffsuperoxyd oxydirt; 2) Ozon von Wasser in bedeutender Menge absorbirt wird; 3) Ozon in Berührung mit Wasser qualitativ keine Veränderung erleidet; 4) beim Durchleiten ozonisirten Sauerstoffs durch Wasser wird der Ozongehalt des Gases vermindert.

Kohlenstoff und Kohlensäure.

In dem amtlichen Berichte über die chemischen Produkte auf der Wiener Weltausstellung von 1873[2]) schilderte Rud. Biedermann (in Berlin) den Kohlenstoff und insbesondere den Graphit, dessen Vor-

1) Em. Schöne, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1873 p. 1208 u. 1224.

2) Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. Braunschweig 1874 Bd. III 1. Abtheil. p. 247.

kommen, Bildung, Eigenschaften und Anwendung. O. Cleveland[1]) hat (in ähnlicher Weise wie früher H. Weger[2]) in Nürnberg) eine Monographie über den Graphit veröffentlicht, in welcher er das Vorkommen desselben und seine Anwendungen zur Bleistiftfabrikation, Schmelztiegeln, Poliren von Oefen, Galvanoplastik, in der Förmerei, zum Bestreichen der Filzhüte, zum Schwarzfärben des Glases, zum Bestreichen der unteren Seite der Schiffe, zum Poliren des Pulvers und Schrotes, als Schmiermittel, anstatt der Stiefelwichse zum Schwärzen des Leders u. s. w. bespricht. J. Stingl's Arbeit über den Graphit[3]) ist nun *in extenso*[4]) erschienen.

Ueber die Härte und Dichtigkeit der Zuckerkohle theilt F. Monier[5]) Nachstehendes mit: Dieselbe besitzt eine Dichte von 1,81—1,85 und ritzt sehr leicht Glas, obschon sie nur wenig Festigkeit besitzt. Mengt man diese Kohle mit 25—30 Proc. Zuckersyrup, bringt die breiige Mischung in ein Porcellanrohr und glüht bei heller Rothglut, so erhält man einen Kohlencylinder von grösserer Festigkeit; taucht man diesen Cylinder in kochenden Syrup und glüht ihn von Neuem, und wiederholt man diese Behandlung mehrere Mal, indem man zuletzt die Temperatur auf 1300° steigert, so erhält man einen Kohlenstab von solcher Härte, dass er Quarz ritzt; seine Härte scheint der des Topases gleich zu kommen.

Fr. Stolba[6]) bespricht die Darstellung der Kohlensäure durch Gährung[7]). Die Darstellung der Kohlensäure durch Gährung ist in den Laboratorien am wenigsten gebräuchlich, obgleich sie in manchen Fällen sehr vortheilhaft sein kann. Handelt es sich z. B. um einen sehr lange anhaltenden Gasstrom, wie man eines solchen zur Darstellung gewisser Dicarbonate bedarf, so eignet sich hierzu die durch geistige Gährung gewonnene Kohlensäure ganz besonders. Verf. wendet zu dieser Darstellung geräumige Thon- oder Glasgefässe an und als Material Rohzucker, der sich hierzu durch seine Billigkeit empfiehlt. Der Zucker wird in 4 Theilen Wasser gelöst und mit der genügenden Menge Hefe versetzt (5 Volumina dicker Hefe per mille). Die Gährung tritt im Laufe einiger Stunden ein und kann durch Steigerung der Temperatur beschleunigt, durch Erniedrigung verzögert werden. Man kann demnach durch Wahl eines passenden Locales die Gährung rascher oder langsamer verlaufen lassen. Geht die Gährung zu Ende, so speist man mit frischer Zuckerlösung und giebt auch etwas Hefe hinzu. Da die Flüssigkeit während der Gährung steigt und schäumt, muss

---

1) O. Cleveland, Plumbago, its uses and how to use it. Jersey City (N. J.) 1873. (Im Auszuge: Monit. scientif. 1873 Nr. 384 p. 1087.)

2) Jahresbericht 1865 p. 274.

3) Jahresbericht 1873 p. 307.

4) J. Stingl, Wochenschrift des niederösterreich. Gewerbevereins 1874 Nr. 4 u. 5.

5) F. Monier, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 262; Polyt. Centralbl. 1874 p. 392.

6) Fr. Stolba, Dingl. Journ. CCXI p. 325; Polyt. Centralbl. 1874 p. 332; Chem. Centralbl. 1874 p. 117.

7) Vergl. Jahresbericht 1859 p. 159; 1868 p. 265; 1869 p. 227; 1871 p. 267.

eben Gefässe mit genügendem Steigraume verwenden. Die vergohrene
ısigkeit wird durch Destillation auf Spiritus verarbeitet. Zum Waschen
Kohlensäure wendet man zweckmässig einen mit Wasser gefüllten Kali-
arat, z. B. den von Liebig oder Mitscherlich an, den man mittelst
ht an den Hals des Entwickelungsgefässes befestigt und die nothwendige
bindung mit Kautschukröhren herstellt. Bei dieser Einrichtung wird der
parat sehr handlich und compendiös. Will man Melasse anwenden, so
lünne man dieselbe mit 3 Theilen Wasser und wende zum Waschen des
ses zunächst Eisenvitriollösung an, da manche Melasse bei der Gährung
ckoxyd liefert, welches von der Vitriollösung absorbirt wird. Hierauf
ss das Gas noch durch ein mit staubfreien Stückchen Holzkohle gefülltes
hr geleitet werden, um die Kohlensäure geruchlos zu erhalten.

T. Rittershaus[1]) (in Berlin) schilderte in seinem Berichte über die
otoren auf der Wiener Weltausstellung die Kohlensäuremaschine[2])
n L. Seyboth in Wien, welche, wenn auch vielleicht in etwas veränderter
stalt, wohl jedenfalls auch eine Zukunft haben wird. Die Maschine benutzt
Triebkraft Kohlensäure, welche abwechselnd in zwei aus Kupfer getriebenen
d mit Blei ausgekleideten Generatoren aus Spatheisenstein und Schwefel-
ure erzeugt wird, so dass *als Nebenprodukt* Eisenvitriol, ein verkäuf-
ches Produkt, erhalten wird. Die bei ihrer Bildung heiss gewordene Säure
rd in einem Waschgefäss, durch welches ständig ein feiner Strom fliessen-
m Wassers hindurchgeleitet wird, von den mitgerissenen Schwefelsäure-
eilchen gereinigt und zugleich auf atmosphärische Temperatur abgekühlt.
ie wird dann in einen Cylinder mit Kolben und Steuerung, genau wie der
ner Dampfmaschine, geleitet, wo sich ihre Spannkraft in mechanische Arbeit
msetzt. Lässt man die Maschine leer laufen, ist also der Gegendruck auf
en Kolben nur gering, so wird auch die Spannung der Kohlensäure nur
ering sein, das austretende Gas wird also nicht viel über atmosphärische
pannung besitzen. Lässt man aber die Maschine Arbeit verrichten, so
teigt naturgemäss auch die Spannung hinter dem Kolben, und jetzt hat das
ustretende Gas eine ansehnliche Spannung, es wird sich also bei der plötz-
ichen Expansion bedeutend abkühlen; und dieses letztere ist ein weiterer
Zweck der Maschine. Dieselbe soll nach der Idee des Erfinders nicht allein
ine billige Kraft abgeben, sondern obenein noch Kälte erzeugen, was für
gewisse Gewerbe allerdings keine üble Zugabe wäre, den Effekt aber natür-
ich herabzieht. Bei der Versuchsmaschine in Wien liess man die Spannung
der Kohlensäure bis 4 Atmosphären steigen und leitete dann das austretende
Gas durch einen Gummischlauch in einen grossen Eisschrank, in welchem

---

1) Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. Braunschweig 1874. Bd. II. p. 57.

2) Die Idee, Kohlensäuregas als Motor zu benutzen, ist nicht neu. Ausser den Versuchen von E. Geisenberger und G. Cherpit (Jahresbericht 1872 p. 278) sind hier zu erwähnen die Arbeiten von Prechtl, Jahrbücher des k. k. polyt. Institutes Bd. IX p. 106; Brunel, Bullet. de la soc. d'encouragement 1826 XXV p. 76; Thilorier, Dingl. Journ. (1834) LIV p. 222 und F. von Kobell's Kohlensäurepresse, Katalog der Industrieausstellung zu München 1854 p. 13.

flache Gefässe mit Wasser zum Gefrieren aufgestellt waren. Man erreichte dabei in demselben eine Temperatur von —12° C. Durch zweckmässige Wahl der Verhältnisse und höhere Spannung wird sich zuversichtlich diese Temperatur noch herabziehen lassen und man würde dann in der Maschine zugleich eine vorzügliche Eismaschine besitzen. Es kommt allerdings noch darauf an, und dies kann erst ein längerer Versuch beweisen, ob es möglich sein wird, die Kohlensäure längere Zeit auf annähernd constanter Spannung zu erhalten, d. h. in jedem Augenblick so viel Kohlensäure zu entwickeln, wie verbraucht wird, und ob nicht sehr bald die Erzeugungskosten für eine so massenhafte Verwendung derselben sehr bedeutend steigen werden. Jedenfalls aber sei, meint der Berichterstatter, die Idee als eine recht geistreiche zu registriren.

H. Beins[1]) (in Groningen, Holland) sieht in der Kohlensäure (die er Carboleum nennt) den Nachfolger des Dampfes zur Herstellung von Motoren etc. Er hat gefunden, dass Natriumbicarbonat in geschlossenem Raum erhitzt einen Theil seiner Kohlensäure in beliebiger Spannung abgiebt, so dass durch eine Erhitzung des Bicarbonats auf 300 bis 400° C. flüssige Kohlensäure von unserer gewöhnlichen Temperatur, also von 50 bis 60 Atmosphären Spannung gewonnen wird. Wünscht man eine niedrigere Spannung, so braucht man die Erhitzung nicht auf 300—400° C. zu treiben und es genügt hierfür eine niedrigere Temperatur, so dass man es also ganz in seiner Hand hat, durch Erhöhen oder Erniedrigen der Temperatur die Spannung steigen oder sinken zu lassen. Nun ist es zwar nichts Neues, Kohlensäure als Triebkraft zu verwenden und es haben seiner Zeit schon Faraday, der Entdecker der flüssigen Kohlensäure, und nach ihm Andere auf die Möglichkeit hingewiesen, flüssige Kohlensäure als bewegendes Agens an Stelle des Dampfes zu verwenden. Durch die neue Modifikation in der Herstellung der Kohlensäure fallen aber die Schwierigkeiten, welche der Anwendung der flüssigen Kohlensäure gegenüber gestanden haben, weg und selbst der Preis derselben wird nicht so hoch kommen, dass hierin ein Hinderniss ihrer allgemeinen Anwendung zu erblicken wäre. Doch nicht allein als bewegende Kraft, sondern in noch vielen anderen Fällen wird das „Carboleum" anwendbar sein. Wir machen auf das fliegende Blatt, das Herr Beins versendet und das des Interessanten viel darbietet, besonders aufmerksam.

Silicium.

In dem von A. W. Hofmann redigirten Berichte über die chemische Industrie auf der Wiener Weltausstellung des Jahres 1873 hat Rudolf Biedermann[2]) (in Berlin) das Referat über die Siliciumverbin-

1) H. Beins, Der Nachfolger des Dampfes, Groningen 1874 (eingesendet am 14. Juni 1874; ein Auszug davon findet sich in den Chemic. News 1874 XXIX Nr. 760 p. 267).

2) Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. Braunschweig 1874. Bd. III. 1. Abtheil. p. 287—320.

gen geliefert. Nach einigen theoretischen Betrachtungen über das ium und die Kieselsäure bespricht der Referent die technische Bedeutung Siliciums, namentlich die Verbindungen desselben mit den Metallen, insndere seine Rolle im Roheisen. Eingehend (wir möchten sagen fast zu ührlich für einen Ausstellungsbericht) schildert hierauf der Decernent das sserglas und dessen vielfach gerechtfertigte und nicht zu motivirende Andungen zur Herstellung künstlicher Steine, zur Stereochromie, als Kitt, als atz zur Seife, zur Soda- und Glasfabrikation, zum Schlichten baumwollener rebe, in der Zeugdruckerei u. s. w. Endlich bespricht Referent die sselfluorwasserstoffsäure[1]) und deren Darstellung im Grossen.

Er sagt darüber Folgendes: Tessié du Motay hatte sich zur Austung seiner Entdeckung mit dem Fabrikbesitzer Hrn. E. Karcher in arbrücken verbunden. Beide associirten sich noch mit anderen Industriellen, l nachdem Ferd. Bothe (damals in Saarbrücken) den Process einer gfältigen wissenschaftlichen Prüfung und Durcharbeitung unterzogen hatte, rde eine Fabrik in der Nähe von Saargemünd, bei Grossblittersdorf-Welfergen a. d. Saar, errichtet, in welcher nach der eben angegebenen Methode zum Kriege von 1870/71 gearbeitet wurde. Die Wichtigkeit des beriebenen Fabrikationszweiges wurde bei Gelegenheit der Pariser Ausstellung rch Verleihung der goldenen Medaille an Tessié du Motay anerkannt. r Betrieb der erwähnten Fabrik ist freilich seit dem grossen Kriege, wähnd welcher Zeit dieselbe stillstand, nicht wieder aufgenommen worden, d hieran sind die Zeitverhältnisse nicht allein schuld — das Verfahren lbst zeigte sich bei der Anwendung im Grossen noch mancher Verbesserungen dürftig. Es stellte sich (nach den Mittheilungen von F. Bothe) heraus, ss die Zersetzung des Fluorsiliciums durch Wasser durchaus nicht vollündig erfolge, wodurch sowohl beträchtliche Verluste hervorgerufen wurden, s auch Verdriesslichkeiten mit der Nachbarschaft entstanden. Ferner tritt ei dem Process Fluorwasserstoffsäure auf, welche trotz längerer Einwirkung af die Kieselsäure aus der wässerigen Säurelösung nicht vollständig zu enternen ist und bei der Hauptanwendung der Kieselflusssäure, der Zersetzung es Chlorkaliums und Chlornatriums überaus störend einwirkt. Endlich — nd dies ist das Haupthinderniss einer erfolgreichen Fabrikation der Säure — zeigte sich, dass das bei der eben erwähnten Zersetzung entstehende Kieselfluorkalium und -natrium nur unvollständig durch Hitze in Fluorsilicium nd Alkalifluorsäure zerlegt wird.

Was die Anwendung der Kieselflusssäure betrifft, so liegt es vor Allem ahe, ihre Eigenschaft, mit den Alkalien schwer lösliche Verbindungen zu bilden, zu verwerthen. Die Erzeugung von Kieselfluorkalium aus Stassfurter Kalisalzen ist in der That die wichtigste Anwendung, welche die Säure findet. Einer gesättigten Lösung von Chlorkalium, welche in grossen Holzbottichen enthalten ist, wird die entsprechende Menge Kieselfluorwasserstoffsäure (100 Liter Säure von 5° B. auf 7 Kilogrm. Chlorbarium) zugesetzt. Wenn der gelatinöse Niederschlag sich abgesetzt hat, lässt man die darüber stehende

1) Jahresbericht 1865 p. 277; 1867 p. 220, 221.

Flüssigkeit ablaufen. Diese enthält eine der verbrauchten Menge Kieselflusssäure äquivalente Menge Salzsäure. Man sammelt den Niederschlag auf Filzfiltern, lässt abtropfen und trocknet. Der Verkaufspreis dieses Produkts ist 120 Frcs. für 100 Kilogrm. Wenn man sich erinnert, dass das Kieselfluormagnesium sehr löslich ist, so leuchtet es ein, dass durch diesen Process die Kaliumsalze von den sie begleitenden Magnesiumverbindungen sowohl in den Stassfurter Salzen als auch in den Mutterlaugen der Kochsalzgewinnung aus dem Meerwasser leicht zu trennen sind. Auch die Natriumverbindungen können als Kieselfluornatrium gefällt werden, obgleich dasselbe nicht so unlöslich ist, wie das entsprechende Kaliumsalz.

Die beiden alkalischen Kieselfluorverbindungen müssen nun in kaustisches Alkali umgewandelt werden. Wenn man dieselben in Gasretorten erhitzt, so entweicht Fluorsiliciumgas, welches man ebenso mit Wasser zersetzt, wie das im Schachtofen erzeugte, und es bleibt das Alkalifluorür zurück. Indess ist diese Zersetzung leider keineswegs vollständig. In Grossblittersdorf zeigte sich, dass selbst nach vierundzwanzigstündigem Glühen bei Anwendung sowohl von comprimirter, als evacuirter Luft, trotz heftigster Glut, stets eine grosse Menge unzersetzter Substanz zurückblieb. Die alkalischen Florüre können nun wegen der Unlöslichkeit des Fluorcalciums mit Aetzkalk zersetzt werden, oder nach einem Verfahren, welches sich W. Kessler[1]) zur Darstellung von Soda aus Kochsalz mittelst Kieselflusssäure hat patentiren lassen, mit kohlensaurem Kalk selbst sich umsetzen. Schon durch Kochen mit Kreide wird das Fluornatrium oder -kalium in Soda resp. Potasche übergeführt, wobei Fluorcalcium als Nebenprodukt erhalten wird, welches wiederum zur Bereitung von Kieselfluorwasserstoffsäure benutzt wird. Selbst das ungeglühte Kieselfluornatrium lässt sich nach Kessler durch Kochen mit Kreide in Soda überführen. Die Zerlegbarkeit der Chloralkalien durch Kieselflusssäure und die Darstellung von kaustischem und kohlensaurem Alkali aus dem Kieselfluornatrium und -kalium ist, wie den Lesern des Jahresberichtes[2]) bekannt, nichts Neues. Im Jahre 1837 schon wurde den Chemikern Spilsburg und Maugham für England eine Methode der Sodagewinnung mittelst Kieselflusssäure und Kochsalz patentirt. Auch Anthon fand bei Versuchen im Jahre 1840 das Verfahren gut und billig. Ebenso verwendeten Lechatelier und Kessler im Jahre 1858 die Kieselflusssäure mit Erfolg zur Sodafabrikation. Immerhin gebührt Tessié du Motay das Verdienst, die Fabrikation der Kieselflusssäure zuerst in grossem Maassstabe ausgeführt zu haben.

Die Darstellung der ätzenden und kohlensauren Alkalien ist nicht der einzige Nutzen, den die Kieselflusssäure der Industrie bringt. Das Kieselfluorkalium an sich ist eine sehr geeignete Verbindung, in welcher Kali, dieses werthvolle Nahrungsmittel der Pflanze, derselben zugeführt werden kann. Die Kieselflusssäure ist auch zum Aufschliessen der Knochen, der Phosphorite, der Sombrerite in der Fabrikation der künstlichen Dünger vor-

---

1) Jahresbericht 1863 p. 228.
2) Jahresbericht 1863 p. 228.

lagen worden. Die Kieselflusssäure ist ferner für die **Zuckerfabri-ion** von Wichtigkeit. Die Salze, besonders die Alkalisalze, welche in Melasse enthalten sind, bilden eines der Hindernisse der Gewinnung des r Melasse enthaltenen krystallisirbaren Zuckers. Wie V. Kletzinsky[1]) später Marix vorgeschlagen haben, können diese Salze zweckmässig a Kieselflusssäure entfernt werden. Nach Marix[2]) ist die Melasse mit l Wasser zu verdünnen, dass sie die dickliche Beschaffenheit verliert. nn wird sie mit der angemessenen Menge Kieselflusssäure vermischt, uf die Alkalien allmälig sich als Kieselfluormetalle abscheiden. Die dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit wird, um etwa überschüssig zu-tzte Säure abzustumpfen, mit Kreide behandelt und dann nochmals irt, worauf man sie zur Gewinnung des Zuckers in gewöhnlicher Weise er behandelt. Dies Verfahren kann auch bei dem Saft der Rüben und Zuckerrohrs entweder vor oder nach der Läuterung angewendet werden. mbe und Wright[3]) empfehlen die Anwendung der Kieselfluorwasser-fsäure in der **Glas- und Porcellanfabrikation**. Sie wollen bei Bereitung des Glases anstatt des gewöhnlichen Kalks Kieselfluorcalcium in oder neben Kieselfluorbarium verwenden; auch anstatt des kohlen-ren Kaliums sei zweckmässig Kieselfluorkalium zu nehmen. Weit wichtiger h sei die Substitution der Borsäure durch Kieselflusssäure in ihrer Ver-dung mit Kalk, Thonerde und anderen Basen in der englischen Thon-renindustrie. Diese Anwendung der Kieselfluormetalle in der Glasindustrie l Keramik dürfte aber wegen der Entwickelung von Fluorsiliciumdämpfen m Schmelzen, worauf auch F. Stolba aufmerksam macht[4]), sich nicht hl ausführen lassen.

Dass die Kieselflusssäure zur Herstellung künstlicher Steine, zur Fixation r Farben in der Stereochromie, zur Fabrikation der Weinsäure, als Surrogat ser Säure sowie als Beizmittel anstatt des Kuhkothbades, in der Färberei d dem Zeugdruck, zum Weisssieden der Stecknadeln, zum Entkalken des ibensaftes in der Zuckerfabrikation und zu mancherlei anderen Verwen-ngen vorgeschlagen und benutzt worden ist, sei erwähnt. — Zu bemerken t noch, dass die feinere Metalltechnik in der Kieselflusssäure ein Aetzmittel sitzt, durch welches eine unvergleichlich schöne Patina auf Messing, ronze, Zink und Neusilber hervorgebracht werden kann. Eine französische abrik verwendete Kieselfluornatrium zur Herstellung siliciumreicher harter egirungen. Neuerdings hat man die Säure auch in die **Ammoniak-ndustrie** einzuführen gesucht. T. Christy[5]) erhielt in England ein 'atent auf die Behandlung ammoniakalischer Wasser, nach welchem Ammoniak nd andere Stickstoffverbindungen enthaltende Wasser, die aus Gasanstalten, loaken u. s. w. herrühren, angesäuert und sodann mit einer Lösung von Kieselflusssäure, Fluorsilicium, Chlorsilicium oder einem alkalischen Silicate

1) Jahresbericht 1865 p. 495.
2) Jahresbericht 1869 p. 417.
3) Jahresbericht 1864 p. 310.
4) Jahresbericht 1865 p. 420.
5) Jahresbericht 1873 p. 312.

vermengt werden. Die Siliciumverbindung reisst suspendirte und gelöste Körper nieder. Der entstehende halbfeste Niederschlag, vom Patentinhaber „Silicoid" genannt, bildet das Rohmaterial, aus welchem in bekannter Weise Ammoniaksalze gewonnen werden.

Wenn auch die Kieselfluorwasserstoffsäure der chemischen Technik schon recht nützliche Dienste erwiesen hat, so scheint sie doch noch nicht allseitig diejenige Beachtung zu finden, welche der mannichfachen Anwendbarkeit dieser so nützlichen und leicht gewinnbaren Säure entspräche, und es ist sehr zu wünschen, dass Wissenschaft und Industrie ihre vereinten Bestrebungen darauf richten, die noch vorhandenen Mängel in der Fabrikation der Säure zu beseitigen.

Maussier[1]) (in St. Etienne) liess sich ein Verfahren der Bereitung und Anwendung gallertartiger Kieselsäure (für England) patentiren. Er stellt sie aus Gesteinen, Glasbrocken und besonders aus Eisenschlacken her, indem er daraus in allbekannter Weise mit Flussspath und Schwefelsäure Fluorsilicium entwickelt, welches er mit Wasser zersetzt (was geschieht mit der gleichzeitig entstandenen Kieselflusssäure? d. Redact.). Die so erhaltene Kieselsäure soll verwendet werden zur Herstellung feuerfester Steine, zur „Reinigung der Schmiedeschlacken" (? d. Redact.) und zur Herstellung der Sohlen chemischer und metallurgischer Oefen[2]).

---

1) Maussier, Bullet. de la soc. chim. 1874 XX Nr. 10 p. 477; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1873 p. 1563.

2) Vergl. Jahresbericht 1867 p. 222.

III. Gruppe.

Chemische Präparate.

a) *Anorganische Präparate.*

Ammoniak und Ammoniaksalze.

Vor zwei Jahren[1]) wurde über die Versuche referirt, welche G. Th. Gerlach (in Kalk bei Cöln) bezüglich der Zusammensetzung der bei der Fabrikation von Leuchtgas aus Steinkohlen als Nebenprodukt fallenden Gaswasser angestellt hat. Gerlach[2]) hat diese Versuche fortgesetzt und entnehmen wir aus seiner Abhandlung Folgendes: Gerlach's Angabe, dass im Gaswasser neben einfach kohlensaurem Ammoniak auch doppeltkohlensaures vorhanden sei, war bezweifelt und dagegen die Vermuthung ausgesprochen worden, dass neben dem einfach kohlensauren Ammoniak auch Aetzammoniak vorhanden sei. Gerlach hat nun constatirt, dass thatsächlich doppeltkohlensaures Ammoniak kein Bestandtheil des Gaswassers ist, dass dagegen ein gewisser Antheil Ammoniak als Aetzammoniak vorhanden ist. Weiter hatte Gerlach früher den im Gaswasser gefundenen Schwefelwasserstoff immer als Einfach-Schwefelammonium berechnet. Dies bezeichnet er jetzt als nicht ganz richtig. Bei gewöhnlicher und höherer Temperatur vereinigen sich Hydrothiongas und Ammoniakgas immer zu gleichen Volumtheilen, ihr Verhältniss sei, welches es will, und bilden hierbei Zweifach-Hydrothion-Ammoniak. Diese Verbindung wird an der Luft schnell gelb durch Bildung von hydrothionigem Ammoniak, d. i. Fünffach-Schwefelammonium; diese letztgenannte Verbindung wird man also im Gaswasser anzunehmen haben, wenn dasselbe einige Zeit gestanden hat, während das Zweifach-Hydrothion-Ammoniak, welches sich ursprünglich bei der Vereinigung von Ammoniak und Schwefelwasserstoffgas bildet, eine wasserhelle Lösung giebt. Schliesslich theilt Gerlach noch das Resultat der Unter-

---

1) Jahresbericht 1872 p. 873.

2) G. Th. Gerlach, Dingl. Journ. CCXII p. 417; Polyt. Centralbl. 1874 p. 900; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 285.

suchungen mit, welche er zur Ermittelung des Verhältnisses von flüchtigen und erst durch Alkalien zerlegbaren Ammoniakverbindungen im Gaswasser angestellt hat.

Das *Bulletin de la société d'encouragement* [1]) giebt eine ausführliche Schilderung der Verarbeitung des Gaswassers in der Gasfabrik zu Vaugirard.

M. Seidel [2]) (in Amsterdam) bringt in dem Hofmann'schen Ausstellungsberichte werthvolle Notizen über die Verarbeitung der Gaswässer. Zunächst erwähnt er das Austreiben des Ammoniaks mittelst eines Luftstromes nach Braby und Baggs [3]). Dann führt er an, dass einige englische Fabrikanten sich ähnlicher Apparate wie die Scrubbers der Gasfabriken bedienen, in denen das Gaswasser von oben einfliesst, während der gespannte Dampf von unten aufsteigt, ein Verfahren, welches insofern zu beanstanden ist, als solche Fabriken Kalk entweder gar nicht oder doch nur in sehr unzweckmässiger Weise zur Anwendung bringen können. In der Fabrik von van der Elst und Matthes in Amsterdam wird das Gaswasser der meisten holländischen Gasfabriken in folgender Weise auf Ammoniumsulfat verarbeitet. Das Wasser wird aus eisernen Destillirgefässen, welche 35 bis 50 Hektol. Flüssigkeit fassen, durch gespannten Dampf destillirt, welcher von fünf Dampfkesseln von je 30 Pferdekräften geliefert wird. Die Destillirkessel stehen in gleicher Höhe und bilden jedesmal paarweise einen Apparat, aus welchen man, da die Kessel durch Wechselhähne in Verbindung stehen, alternirend destilliren kann. Die flüchtigen Ammoniakverbindungen werden zunächst ohne Kalkzusatz abdestillirt, alsdann wird die zur Zersetzung der fixen Ammoniaksalze nöthige Menge Kalkmilch durch Dampfdruck eingeführt. Die Destillationsprodukte gelangen erst in einen Sammelapparat, und von hier, durch fünfzöllige Ventilhähne abwechselnd in grosse Schwefelsäurerecipienten, in welchen das Ammoniak ohne den geringsten Verlust absorbirt wird. Die überschüssigen Wasserdämpfe, denen reichliche Mengen Schwefelwasserstoff und Kohlensäure beigemengt sind, werden durch einen besonderen Schornstein mit einer geeigneten Feuervorrichtung zur Verbrennung des Schwefelwasserstoffs an den Recipienten abgeführt. Auf dem Wege dahin werden diese Dämpfe durch lange Röhrenleitungen geführt, um das zu destillirende Gaswasser auf 50 bis 60° vorzuwärmen. Ausser erheblicher Ersparniss an Brennmaterial wird hierdurch noch der weitere Vortheil erreicht, dass sich aus dem Schwefelwasserstoff die grössere Menge von Wasserdampf niederschlägt, was die Verbrennung des Gases wesentlich erleichtert. Die Jahresproduktion der Fabrik von van der Elst und Matthes beträgt etwa 200 Tonnen Ammoniumsulfat. Alle Fabriken, die Gaswasser in grössem Maasstabe verarbeiten, sind genöthigt, mit der grössten Sorgfalt die

1) Bullet. de la soc. d'encouragement 1874 p. 18; Polyt. Centralbl. 1874 p. 460.
2) Jahresbericht 1870 p. 209.
3) Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. Braunschweig 1874 Bd. III. 1. Abtheil. p. 192.

schädlichen Emanationen zu überwachen, welche mit dieser Industrie unzertrennlich verbunden sind. Nicht nur erfahren, wenn geeignete Vorrichtungen fehlen, die Adjacenten durch die massenhafte Entwickelung von Schwefelwasserstoff eine empfindliche Schädigung, sondern es werden auch die Arbeiter in den Fabriken von heftigen Augenentzündungen heimgesucht. Der Fortschritt nach dieser Richtung besteht wesentlich in der Verbesserung der Brenner (zur Zerstörung des Schwefelwasserstoffs) und der Construction von Schornsteinen mit erhöhter Zugkraft. Die *Compagnie parisienne d'éclairage et de chauffage par le gaz*, welche in drei grossen Etablissements jährlich etwa 3000 Tonnen Ammoniumsulfat und ausserdem grosse Mengen kaustischen Ammoniaks producirt, hat die Vorrichtungen, welche sie zur sanitären Verbesserung ihrer Werkstätten eingeführt hat, in einem besonderen Aufsatze beschrieben. Als eine erhebliche Verbesserung müssen ferner noch die Sicherheitsventile angeführt werden, welche neuerdings an keinem Destillirkessel mehr fehlen. Obschon diese Apparate bei normalem Betriebe unter geringem Drucke arbeiten, so können doch auf verschiedene Weise Verstopfungen in den Gasentbindungsröhren eintreten, welche zu Kesselexplosionen Veranlassung geben können, wie solche im Jahre 1867 in dem Etablissement von van der Elst u. Matthes in Amsterdam und Kunheim u. Co. in Berlin vorgekommen sind. Durch Einführung von Ventilen sind diese Gefahren ein- für allemal völlig beseitigt.

Guion [1]) liess sich (für Frankreich) ein Brevet auf die Destillation ammoniakalischer Wässer ertheilen. Die gewöhnlich zur Destillation ammoniakalischer Wässer angewendeten Säulenapparate verstopfen sich zu leicht und erfordern häufige Reinigung. Das Patent beschreibt einen Apparat, der diesen Uebelstand beseitigt und überdies eine ganz continuirliche Arbeit ermöglicht; derselbe ist ferner sehr leicht auseinander zu nehmen. Er besteht aus einer Reihe parallelepipedischer Kästen, die stufenweise einander folgen und mit zwei Tubulaturen an ihrem untern Theile und ebenso mit zwei oben versehen sind. Durch den einen untern Tubulus tritt Dampf ein, durchstreicht die Flüssigkeit des Kastens, tritt durch eine der oberen Tubulaturen aus und gelangt in den unteren Theil des darauf folgenden Kastens u. s. w. Durch die zweite der unteren Tubulaturen tritt die Flüssigkeit aus und fliesst in den darunter stehenden Kasten. Zwei entgegengesetzte Ströme durchstreichen folglich den Apparat: ein aufsteigender Dampfstrom, welcher an Ammoniak immer reicheres Wasser antrifft, oben aus dem Apparate austritt und in die Condensationsvorrichtungen gelangt, ein abwärts fliessender Strom ammoniakalischen Wassers, der, unten angelangt, sein Ammoniak vollständig abgegeben hat und durch einen Heber ausfliesst. M. Brown [2]) nahm (in England) für Elvert u. Muller-Pack ebenfalls ein Patent. Die Wässer werden in einem verschliessbaren Gefässe (Cylinder, Kessel) mit einer entsprechenden Menge Kalk versetzt, in ein zweites Gefäss

1) Guion, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1873 p. 1270.
2) M. Brown, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1873 p. 1479 u. 1553; Bullet. de la soc. chim 1874 XX 6 et 7 p. 329; Dingl. Journ. CCXII p. 159.

abgezogen und hierin erhitzt. Die entweichenden Dämpfe und Gase leitet man auf den Boden des ersteren Gefässes, das mittlerweile mit Gaswasser und Kalk gefüllt worden ist, und von hier, mit Ammoniak bereichert, in eine Verdichtungskammer, von wo die leichter condensirbaren Bestandtheile durch eine Verbindungsröhre nach dem letzterwähnten Destillationsgefässe (Nr. 1) zurückfliessen, während die flüchtigeren Theile durch eine Kühlschlange in eine zweite Condensirkammer gelangen, wo Kohlenwasserstoffe, Salmiak und eine kleine Menge freien Ammoniaks zurückgehalten werden. Die reinern, hier nicht verdichteten Dämpfe führt man durch mehrere verticale, mit Holzkohle beschickte Röhren in Vorlagen, die mit destillirtem Wasser gefüllt sind und welche nach erfolgter Sättigung gewechselt werden. Sobald alles Ammoniak aus Destillirgefäss Nr. 2 ausgetrieben worden ist, wird der Cylinder entleert, mit dem Inhalt von Nr. 1 chargirt, das letztere Gefäss wie vorher gefüllt und die Operation begonnen. In dieser Weise behandelt geben 1000 Liter rohe Wässer von 3° B. im Laufe von 4—5 Stunden 100 bis 110 Kilo commerciell reiner Ammoniakflüssigkeit von 22° B.

T. Christy und A. Bobrownicki[1]) liessen sich (in England) ein Patent zu gleichem Zwecke geben. Die Specification ist eine Entwickelung bezüglich Erweiterung von Pat. 1327 (1872), welches das Niederreissen der stickstoffhaltigen Körper mittelst Kieselfluorwasserstoffsäure oder Siliciumchlorid beschreibt. Der so erhaltene Niederschlag wird nach dem Trocknen an der Luft in geschlossenen Gefässen mit Aetzkalk oder Aetzkali vermengt und das hierbei sich entwickelnde Ammoniak durch eine Luftpumpe entfernt. Die Operation wird ohne Erhitzen vorgenommen. Stammen die Wässer von Gaswerken her, so können dieselben auch auf Cyan verarbeitet werden nach dem obigen Verfahren. Die nach dem Austreiben des Ammoniaks bleibende Masse wird mit einer Säure versetzt, bis alle Kieselsäure ausgeschieden worden. Der gelatinöse Niederschlag wird für längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt, hierauf mit einer alkalischen Flüssigkeit extrahirt und dieser Auszug mit einer angesäuerten Lösung eines Eisensalzes vermengt. Die sauer reagirende Masse muss eine schön violett-blaue Farbe besitzen. Man lässt absetzen, decantirt und wäscht den Niederschlag von Berlinerblau mit kaltem Wasser. E. Hills und B. Biggs[2]) liessen sich (für England) ein Patent ertheilen auf die Darstellung von Ammoniak aus den Cloakenwässern.

O. Kohlrausch[3]) theilt seine Erfahrungen über den schädlichen Einfluss des schwefelcyanhaltigen schwefelsauren Ammoniaks auf das Pflanzenwachsthum mit.

J. Young[4]) (in Kelly, Schottland) liess sich (für England) ein Patent

---

1) T. Christy u. A. Bobrownicki, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1873 p. 1322.

2) E. Hills u. B. Biggs, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1873 p. 1032; Dingl. Journ. CCXIII p. 259.

3) O. Kohlrausch, Organ des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1874 Januar; Dingl. Journ. CCXII p. 425.

4) J. Young, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1873 p. 829.

auf die Gewinnung von kohlensaurem Ammoniak ertheilen. Nach der unklaren und sich an mehreren Stellen widersprechenden Patentbeschreibung werden Gaswässer mit kohlensaurem Kalk vermengt der Destillation unterworfen. Dabei entstehe Ammoniakcarbonat. Tessié du Motay[1]) will (neben Chlor) aus Stickoxyd und Wasserstoffgas Ammoniak[2]) darstellen.

Kalisalze.

Ueber die Erzeugung von Potasche in Nordamerika bringt J. L. Simmonds[3]) folgende Notiz. Im ausgedehntesten Maasse wird Potasche von den bemittelteren Colonisten in Nieder-Canada fabricirt; es werden von dort jetzt jährlich ca. 100,000 Ctr. verschifft. Allerdings ist der Versandt sehr heruntergegangen, denn vor 26 Jahren betrug er über 150,000 Ctr. In Montreal, Boston und New-York sind Inspectoren angestellt, die Qualitäten zu prüfen und sie in drei Classen einzurangiren. In Canada werden zum Brennen der Potasche hauptsächlich Ulme, Ahorn, Lerche und Birke, als die ausgiebigsten Hölzer, genommen; man verkauft die Asche entweder roh, wie sie vom Brennen kommt, oder laugt sie aus, filtrirt die Lauge durch Stroh und dampft sie ein. Der Rückstand kommt dann als die sogenannte rohe Perlasche in den Handel. Für neue Ansiedler, welche ihr Land erst urbar machen müssen, ist diese Asche eine gute Beihülfe. Sie erhalten durchschnittlich von einem Morgen Hartholz 3 bis 4 Proc. Asche; ein Arbeiter kann täglich ca. 1 Ctr. herstellen.

Nach einem englischen Patent von K. Kraut[4]) in Hannover wird Wolle in gewöhnlichen Wollwaschmaschinen mit warmem Wasser gewaschen, dem Potasche zugesetzt worden ist. Die Waschwässer lässt man in Behältern absetzen, dampft dann die zurückbleibende Flüssigkeit zur Trockne ein und erhitzt sie auf dem Heerde eines Flammenofens. Der Rückstand enthält die zum Waschen verwendete Potasche und das in der Wolle vorhanden gewesene Kali, ebenfalls zum grössten Theil in Form von Potasche. Die durch Auslaugen dieses Rückstandes gewonnene Potaschelösung wird theils wieder zum Waschen von Wolle verwendet, theils kann sie als Potasche aus Wollschweiss für den Verkauf abgedampft und calcinirt werden.

Prietze[5]) (in Stassfurt) schildert die neueren Aufschlüsse auf dem Stassfurter Salzlager, die als Ergänzung der Arbeit von

---

1) Tessié du Motay, d. Jahresbericht p. 317.
2) Jahresbericht 1872 p. 279.
3) Aus dem Seite 279 erwähnten Werke Simmonds, Waste products etc. London 1873.
4) K. Kraut, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 308; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1182.
5) Prietze, Zeitschrift für das Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1873 XXI p. 119—133.

G. Bischof[1]) zu betrachten ist. C. Bischoff[2]) berichtet über einen neuen Kalisalzfund bei Stassfurt. In der Richtung nach Schönebeck zu ist in 1000 Fuss Tiefe das Steinsalzlager erbohrt. Vorher wurden Kalisalze in sehr bedeutender Mächtigkeit angetroffen und es ist ein 54 Fuss mächtiges, zumeist aus Sylvin bestehendes Lager constatirt worden.

Die Produktion an Kalisalzen[3]) betrug 1872

in Stassfurt . .	3,892,771	Ctr. Carnallit im Werthe von	708,832	Thlr.
in Leopoldshall .	5,482,292	„ „ „ „ „	1,033,949	„
	357,029	„ Kainit „ „ „	128,669	„

Kochsalz.

R. Helmacker[4]) veröffentlichte eingehende Studien über die Bildung von Steinsalz.

Simmersbach[5]) (in Rothenfelde) hat seine Beiträge zur Salinentechnik fortgesetzt und eine Beschreibung des Werotte'schen Siedeapparates geliefert. A. Aigner[6]) beschreibt die Verbesserungen des Lisbeth'schen Steinsalzbohreps. Wir verweisen auf die durch Abbildungen erläuterte Originalabhandlung. Marchand[7]) liess sich (in Frankreich) ein Brevet geben auf Verbesserungen in der Raffination des Kochsalzes. Englehard[8]) schildert die Salzgewinnung in Syracus (U. St.). Mehner[9]) (in Schönebeck) liefert eine Beschreibung des Betriebes runder Siedepfannen auf der Saline Schönebeck.

Ein Verfahren des Eindampfens der Salzsoole durch heisse Luft liessen sich J. Hargreaves und T. Robinson[10]) (in Widnes) für England patentiren. Nach der Patentbeschreibung wird die in nur dünnen Schichten auf den Boden einer Kammer eingeleitete Soole durch heisse Luft zur Trockne gebracht. Zweck dieses Verfahrens ist, die Bildung grösserer Krystalle (welche beim Pulverisiren zu viel Staub machen und bei

---

1) Jahresbericht 1864 p. 202.

2) C. Bischoff, Zeitschrift für ges. Naturwissenschaften 1873 Bd. XL p. 310; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 Nr. 2 p. 23.

3) Vergl. Zeitschrift für das Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1873 p. 165 u. 166.

4) R. Helmacker, Oesterreich. Zeitschrift 1874 XXII p. 219, 229, 242, 251; Chem. Centralbl. 1874 p. 539, 556, 570.

5) Simmersbach, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 Nr. 2 p. 4; Dingl. Journ. CCXII p. 194; Polyt. Centralbl. 1874 p. 505.

6) A. Aigner, Berg- u. hüttenm. Jahrbuch der Bergakademie zu Leoben, Pribram u. Schemnitz 1874 XXII p. 139; Dingl. Journ. CCXII p. 194.

7) Marchand, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 12 p. 525.

8) Englehard, American Chemist 1873 IV Nr. 5 p. 165.

9) Mehner, Zeitschrift für das Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1873 XXI p. 135; Polyt. Centralbl. 1874 p. 383.

10) J. Hargreaves u. T. Robinson, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 661; Polyt. Centralbl. 1874 p. 668.

plötzlicher Anwendung von Hitze decrepitiren) zu verhüten. Diese Zubereitung des Salzes ist, wie der Berichterstatter unserer Quelle bemerkt, wohl nothwendig für die von den Patentinhabern befolgte Darstellungsweise von Sulfat[1]) wo das der schwefligen Säure auszusetzende Kochsalz vorerst zu kleinen Klumpen geformt wird.

Ueber die Fabrikation des Viehsalzes und der Viehsalz-Lecksteine in Stassfurt macht G. Krause[2]) folgende Mittheilungen. Neben den werthvollen Kalisalzen, welche in den Bergwerken Stassfurts und Leopoldshalls gewonnen und in den bestehenden Fabriken verarbeitet werden, ist es das Steinsalz, welches einem fast unerschöpflichen Vorrathe dem Schoosse der Erde entnommen wird. Während die ersteren Produkte von speculativen Privaten ausgebeutet werden, hat den Vertrieb des letzteren unentbehrlichen Schatzes der Staat selbst in die Hand genommen. Er wird in der manichfaltigsten Weise nutzbar gemacht. Zunächst dient das Steinsalz, wenn auch in beschränktestem Maasstabe, zum Speisegebrauche. Zu diesem Zwecke wird das wasserhelle Salz mit kaum einigen Procenten mineralischen Verunreinigungen, hauptsächlich aus Anhydrit und Gyps bestehend, verwendet. Es wird im Bergwerke von Knaben ausgelesen, dann in Mühlen mit einer Construction, die der der Kaffeemühlen ähnelt, gemahlen und kommt in diesem Zustande in den Handel. Siedesalz wird nur in Leopoldshall dargestellt, jedoch eine nur so geringe Menge, wie sie gerade für das Land (Anhalt) erforderlich ist. Ungefähr 150,000 Ctr. werden jährlich für jene Anwendung verbraucht. Die fünffache Menge wird zu Fabrikzwecken, namentlich zur Soda- und Seifenfabrikation, ferner zur Gerberei ausgeführt. Dieses Produkt ist weniger rein und wird meistens ohne weitere Vorbereitungen abgegeben. Der dritte Nutzen des Steinsalzes besteht in der Verwerthung desselben zur Viehfütterung, und zwar sind hierzu an 200,000 Ctr. erforderlich.

Da das Speisesalz der Besteuerung unterworfen ist, die anderen Mengen des Steinsalzes jedoch steuerfrei sind, so hat man Vorsichtsmaassregeln ersonnen, um dieses für jene Benutzung untauglich zu machen, man denaturirt es. Als Denaturationsmittel sind nach den neuesten Bestimmungen vom 1. August 1872, in Kraft getreten am 1. September 1872, folgende vorgeschrieben:

A. bei dem zur Viehfütterung bestimmten Salze: a) aus Siedesalz: $^1/_4$ Proc. Eisenoxyd und $^1/_2$ Proc. Wermuthkrautpulver, b) aus Steinsalz: $^3/_8$ Proc. Eisenoxyd und $^1/_2$ Proc. Wermuthkrautpulver;

B. bei den sogenannten Viehsalzlecksteinen: a) aus Siedesalz: $^1/_4$ Proc. Eisenoxyd und $^1/_4$ Proc. Holzkohlenpulver, b) aus Steinsalz: $^3/_8$ Proc. Eisenoxyd und $^1/_4$ Proc. Holzkohlenpulver;

C. bei dem Düngesalze: 1 Proc. Russ;

D. bei dem für gewerbliche Zwecke bestimmten-Salze: a) aus Siedesalz: entweder: $^1/_2$ Proc. Thran und $^1/_4$ Proc. Eisenoxyd oder: $^1/_2$ Proc.

1) Jahresbericht 1872 p. 255.
2) G. Krause, Pharmaceut. Generalanzeiger 1874 Nr. 44 p. 181.

Thran und $^1/_4$ Proc. Kienrus, b) aus Steinsalz: entweder: $^1/_2$ Proc. Thran und $^3/_8$ Proc. Eisenoxyd, oder: $^1/_2$ Proc. Thran und $^3/_8$ Proc. Kienruss;

E. bei Bestellsalz zu gewerblichem Zwecke, je nach der Wahl des betreffenden Gewerbtreibenden, unter steuerlicher Aufsicht: a) 1 Proc. Braunstein, b) 1 Proc. Smalte, c) $^3/_4$ Proc. Mennige, d) 2 Proc. feines Holz-, Torf-, Braun- oder Steinkohlenmehl, e) $^1/_2$ Proc. Kienruss, f) 1 Proc. Russ, g) 5 Proc. Palmöl, Cocusöl oder Thran, h) 1 Proc. feines trocknes Seifenpulver, i) $^1/_4$ Proc. Kienöl, k) $^1/_4$ Proc. Petroleum, l) $^1/_4$ Proc. reine, wasserhelle Carbolsäure, m) 4 Proc. Eisen- oder Kupfervitriol, n) 6 Proc. Alaun mit $^1/_8$ Proc. Kienöl;

F. in speciellen Fällen: a) $^1/_2$ Proc. Mineralöl (Braunkohlenöl), b) $^1/_4$ Proc. Eisenoxyd in Verbindung mit $^5/_{100}$ Proc. Thieröl, c) 2 Proc. Schwefelsäure (von 66° Baumé = 1,85 mit 3—4 Thle. Wasser verdünnt), d) 2 Proc. starke, rauchende Schwefelsäure, e) 2 Proc. Pinksalz, f) $1^1/_2$ Proc. Zinnchlorid.

Die Kosten für die Denaturation, Controlgebühren genannt, betragen 1 Sgr. pro Ctr. für Gewerbesalz, 6 Pf. pro Ctr. für Viehsalz.

Von speciellem Interesse für die Medicin, insbesondere die Veterinair-Praxis, ist die Verwendung des Steinzalzes zum Zwecke der Viehfütterung. Schon von jeher galt das Salz als ein wichtiges diätetisches Mittel. Da das Speisesalz zu werthvoll sein würde, so wird es nur in seltenen Fällen genommen. Gewöhnlich ist es eine Mischung aus Steinsalzpulver, Eisenoxyd und Wermuthskrautpulver, welche das Vieh erhält. Es wird dieses Salz fertig gemengt vorräthig gehalten und zu billigen Preisen geliefert. Damit aber dem Thiere dieses Mittel jederzeit zur Verfügung stehen könnte, verwandelte man jenes Pulver in eine compactere Form, und zwar in Viehsalzlecksteine. Es ist dies ein Verdienst des Berghauptmanns Prinzen August zu Schönaich.

Generalstatistisches über Salz aus dem Deutschen Reiche. Im Jahre 1873 betrug die Gesammtproduktion der im deutschen Zollgebiet gelegenen Salzwerke, Salinen und Fabriken, welche Salz als Nebenprodukt gewinnen, an salinischen Erzeugnissen aller Art 11,290,000 Ctr., gegen das Vorjahr rund 550,000 Ctr. mehr, und zwar in:

	Zahl der Werke	Ctr.
Preussen	45	5,231,355
Bayern	7	993,820
Württemberg . . .	6	1,467,894
Baden	3	483,360
Hessen	3	740,657
Mecklenburg . . .	1	50,084
Thüringen . . .	9	1,274,342
Braunschweig . . .	1	112,116
Anhalt	3	215,744
Elsass-Lothringen .	6	720,656

Im Einzelnen wurden gewonnen:

	Ctr.
Krystall- und anderes Steinsalz	2,502,098
Siedesalz	7,569,090
Soole	997,245
Mutterlaugen- und Badesalze .	63,483
Viehsalz-Lecksteine . . .	1434
Pfannenstein und sonstige Abfälle	156650

Der Absatz der deutschen Salzwerke umfasste im Jahre 1873 11,590,000 Ctr. gegen 10,936,000 Ctr. in 1872; davon gingen 1,100,000 Ctr. (1872 785,000 Ctr.) nach dem Zollauslande, namentlich nach Russland (338,000 Ctr.), deutschen Zollausschlüssen (322,000 Ctr.) und Oesterreich (196,000 Ctr.). Die Einnahme an Eingangszoll von fremdem Salz belief sich im Jahre 1873 auf 1,728,043 Thlr. (1872 1,350,163 Thlr.) und die Steuer für das einheimische in den Speisegebrauch übergegangene Salz auf 11,253,291 Thlr. (1872 11,047,932 Thlr.), zusammen auf 12,981,334 Thlr. Diesem Betrage treten an Freischreibungen für private Rechnungen 59,921 Thlr. hinzu, während an gezahlten Ausfuhrvergütungen 20,673 Thlr. in Abzug zu bringen sind. Es stellt sich hiernach der Ertrag der aufgekommenen Salzabgaben auf 13,020,582 Thlr. (566,848 Thlr. mehr als in 1872) pro Kopf der Bevölkerung 9,6 Sgr. Zur Fütterung des Viehes wurden im Jahre 1873 1,725,724 Ctr., im Jahre 1872 1,602,241 Ctr. abgabenfrei verabfolgt, somit 1873 mehr 123,483 Ctr.; als Düngesalz sind 48,941 Ctr. gegen 55,540 Ctr. in 1872 abgegeben worden. Zu gewerblichen Zwecken wurden steuerfrei verabfolgt im Jahre 1873 2,005,564 Ctr. Salz, gegen 1,934,019 Ctr. im Vorjahr, die Sodafabriken allein verbrauchten davon 1,563,361 Ctr. gegen 1,560,559 Ctr. in 1872.

Salpeter.

J. T. Flagg[1]) (in Iquique, Peru) bringt eine ausführliche Schilderung des Vorkommens und der Gewinnung des Natronsalpeters in der Provinz Tarapaca in Peru[2]). Guyard[3]) (Hugo Tamm) behauptet, dass die zuweilen vorkommende *gelbe Färbung* des Perusalpeters durch Kaliumchromat, und die *violette Färbung* durch Mangannitrat verursacht werde. In den gewöhnlichen Perusalpetern existire das Jod in Form von Jodat, in den vollkommen kalifreien Sorten aber in Form von Superjodat.

A. Boutin[4]) macht weitere Mittheilungen über das Vorkommen beträchtlicher Mengen von Salpeter in zwei Varietäten von *Amarantus*. Seit seiner letzten Untersuchung über *Amarantus blitum*[5]) hat Verf. andere exotische Species aus der Familie der Amarantaceen untersucht, welche vielfach als Zierpflanzen cultivirt werden, besonders *Amarantus atropurpureus* und *Amarantus melancholicus ruber*. Letzteres ist eine prachtvolle Pflanze: Ihre Höhe übersteigt nicht selten einen Meter und an der Basis erlangt der Stamm einen Durchmesser von 2 Centim. Die Blätter werden

1) J. F. Flagg, American Chemist 1874 Nr. 11 p. 403—408.
2) Vergl. Jahresbericht 1869 p. 246; 1871 p. 300; 1872 p. 290.
3) Guyard, Compt. rend. LXXVIII p. 261; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 1 p. 60; Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1874 p. 1040; Chem. Centralbl. 1874 p. 588.
4) A. Boutin, Compt. rend. LXXVIII p. 261; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 10 p. 469; Chem. Centralbl. 1874 p. 280.
5) Jahresbericht 1873 p. 328.

10—15 Centim. lang und 20—25 Centim. breit. Die ganze Pflanze ist purpurroth. *A. atropurp.* ist von weniger tiefrother Farbe; auch diese Species erreicht auf gutem Boden eine beträchtliche Höhe. Beide Pflanzen stammen aus Indien. Verf. giebt an, dass er in der trocknen Substanz von *A. ruber* 16 Proc. Salpeter gefunden habe, was per Kilogrm. 22 Grm. Stickstoff und 72 Grm. Kali entspricht. *A. atropurp.* enthielt 22,77 Proc. Salpeter oder per Kilogrm. 31 Grm. Stickstoff und 103,5 Grm. Kali. Wenn man die Pflanzen an freier Luft eine gewisse Zeit lang trocknet, so bedeckt sich der Stamm mit einer krystallinischen Efflorescenz von Salpeter. Beim Einäschern sprühe die getrocknete Substanz wie Pulver.

Abesser und Märker[1]) beschäftigten sich mit der Bestimmung des Stickstoffs im Chilesalpeter, namentlich mit der Frage, ob trotz der Beimengungen die Bestimmung der Salpetersäure aus dem Gewichtsverlust noch anzuwenden? Die Verff. haben zur Beantwortung dieser Frage verschiedene Controlbestimmungen ausgeführt, und zwar mit Gemengen von Chilesalpeter mit Chlornatrium, schwefelsaurem Natrium und Kainit. Die Resultate zeigen eine ganz befriedigende Uebereinstimmung mit den berechneten Werthen, und es folgt daraus, dass die Salpeteruntersuchung durch Glühen mit Sand auch bei sehr starker Verunreinigung mit den genannten Salzen brauchbar ist; selbstverständlich muss jedoch für den richtigen Ausfall der Wasserbestimmung, welche von dem Glühverluste in Abzug zu bringen ist, gesorgt werden; dieselbe muss unter Umständen bei höheren Temperaturen als 100° C. ausgeführt werden.

Pulver und andere explosive Präparate.

S. Dana Hayes[2]) veröffentlichte die Resultate einer grossen Anzahl von Analysen von Kriegs-, Jagd- und Sprengpulver.

Br. Hoffmark[3]) (in St. Petersburg) liess sich eine Verbesserung in dem Verfahren der Pulverfabrikation (für England) patentiren, darin bestehend, dass das Mischen ohne Zusatz von Wasser vor sich geht. Die Ingredienzien — Salpeter, Schwefel und Kohle — werden trocken gemischt und dann der Wirkung einer mit Dampf bis auf 120° C. erhitzten Presse ausgesetzt.

J. Fenton[4]) (in Colchester) liess sich (in England) ein weisses Schiesspulver aus Ferrocyankalium, Zucker und chlorsaurem Kali patentiren, das sich von dem bekannten amerikanischen Pulver von Augendre[5]) in keiner Weise unterscheidet.

---

1) Abesser und Märker, Zeitschrift für analyt. Chemie XII p. 281; Polyt. Centralbl. 1874 p. 203; Chem. Centralbl. 1874 p. 41.
2) S. Dana Hayes, American Chemist 1874 IV Nr. 7 p. 246.
3) Br. Hoffmark, Chemic. News 1874 XXX Nr. 767 p. 66.
4) J. Fenton, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 318.
5) Vergl. Jahresbericht 1860 p. 209; 1861 p. 227; 1862 p. 278.

Norbin und Ohlsson[1]) liessen sich ein explosives Gemisch (für Frankreich) brevetiren. Dasselbe besteht aus einem Gemenge von salpetersaurem Ammoniak mit 8—10 Proc. Holz- oder Steinkohlenpulver und 10—30 Proc. Nitroglycerin. Die Entzündung des Gemisches, welches wegen der Hygroskopicität des salpetersauren Ammoniaks in Metallkapseln oder Glasgefässen aufbewahrt werden muss, geschieht mittelst eines Zündhütchens.

Dem durch seine Arbeiten über Dynamit[2]) bekannten österreichischen Genieoffizier Trauzl[3]) ist es gelungen, ein Nitroglycerin-Pulver (Cellulose-Dynamit) zu erzeugen, welches mit allen Vortheilen des Kieselguhr-Dynamit den Vortheil der Schiesswolle, gegen Einwirkungen des Wassers unempfindlich zu sein, vereinigt. Schon früher hatte Trauzl gefunden, dass gewisse organische Aufsaugstoffe die Eigenschaft besitzen, aufgesaugtes Nitroglycerin in Wasser vollkommen festzuhalten und trotz hohen Wassergehaltes noch vollkommen explosibel zu bleiben. Die damals verwendeten Aufsaugstoffe, nitrirter Holzstoff und Schiesswolle, konnten ihrer Gefährlichkeit wegen nicht für eine Massenerzeugung dienen. Endlich aber fand Trauzl in dem auf eigenthümliche Weise präparirten Holzstoff einen vollkommen geeigneten Aufsaugestoff, der 70 bis 75 Proc. Sprengöl aufnimmt und mit diesem ein Sprengmittel bildet, welches die Eigenschaft besitzen soll, in Berührung mit Wasser in seinen Mischungsverhältnissen constant zu bleiben und nach Auspressen und Trocknen vollkommen seine frühere Kraft zu erlangen. Bei starkem Wasserzusatz, bei dem es die Eigenschaft der Zündfähigkeit verloren hat und gegen die stärksten mechanischen Einwirkungen nahezu vollkommen unempfindlich ist, soll es seinen Nitroglyceringehalt festhalten und bei Anwendung starker Knallsätze oder Zündpatronen ohne Trocknung mit hoher Kraftentwickelung explodiren.

Anthoine und Genaud[4]) (in Paris) liessen sich (für Frankreich) ein Brevet auf die Fabrikation von Dynamit geben, in welcher die Kieselerde durch ungeleimtes Papier ersetzt ist. Dasselbe wird nicht nur mit Nitroglycerin getränkt, sondern auch nach einander in Lösungen von Kalisalpeter, chlorsaurem Kali und pikrinsaurem Kali eingetaucht.

Das bereits vor zwei Jahren aufgetauchte Präparat Fulminatin[5]) ist nach E. Kopp[6]) mit Nitroglycerin getränkte Scheerwolle. Mit dieser Angabe stimmt auch die von Gintl[7]) überein, nur dass letzterer meint, die Wolle sei vielleicht nitrirt (ein Nitriren animalischer Wolle ist wohl nicht ausführbar? d. Red.).

---

1) Norbin und Ohlsson, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 743; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 6 p. 287.

2) Jahresbericht 1870 p. 222.

3) Trauzl, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 136; Polyt. Centralbl. 1874 p. 727.

4) Anthoine und Genaud, Bullet. de la soc. chim. 1874 XX Nr. 10 p. 480; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1873 p. 1564.

5) Jahresbericht 1872 p. 298.

6) E. Kopp, Monit. scientif. 1874 Nr. 390 p. 499.

7) Gintl, Bericht über die Zündwaaren etc. 1874 p. 31.

Horsley[1]) (in Cheltenham) giebt zu seinem im Jahre 1869 in England gewonnenen Patente auf die Herstellung eines Sprengmittels[2]) einen Zusatz, der darin besteht, dass man als Zündmasse für Nitroglycerin ein aus 3 Th. chlorsaurem Kali und 1 Th. Galläpfelpulver bestehendes Gemisch benutzt.

S. J. Mackie' und C. A. Faure[3]) (in London) liessen sich (für England) auf die Herstellung von gekörnter Schiessbaumwolle ein Patent ertheilen. Baumwollspinnerei-Abfälle werden behufs der Entfettung mit überhitztem Dampf behandelt, sodann gekrempelt und in die übliche Säuremischung getaucht. Die erhaltene Schiessbaumwolle wird sorgfältig ausgewaschen, mittelst rasch rotirender Circularmesser zerschnitten und schliesslich durch Walzen passirt, aus denen sie in äusserst fein zertheiltem Zustande hervorgeht. Sie wird nun unter Wasser aufbewahrt, bis zu der Zeit, da man die Fabrikation derselben vollenden will. Das beschriebene Zerschneiden und Quetschen soll vor dem üblichen Zerkleinern im Holländer den Vortheil darbieten, dass man durch dasselbe alle Capillarröhren vollständig vernichtet und somit etwa zurückgebliebene Säure leicht auswaschen kann. Die ferneren Operationen bestehen im Vermengen der nitrirten Baumwolle mit Salpeter und Zucker — auf 67 Th. Wolle 28 Th. Zucker und 5 Th. Salpeter —, Granuliren der Mischung mittelst Drahtsiebe und Trocknen in auf ungefähr 38° C. erhitzten, dicht verschliessbaren Pfannen, die mittelst einer Pumpe luftverdünnt gemacht werden. Vermehrter Zusatz von Zucker und Salpeter vermindert die Explosionsheftigkeit der Wolle. S. J. Mackie[4]) lieferte eine ausführliche Schilderung der Entwicklung und des gegenwärtigen Standes der Fabrikation der Schiessbaumwolle. J. Hall[5]) lässt (nach einem englischen Patente) die Schiessbaumwolle, wenn die Explosivkraft minder kräftig gewünscht wird, nach ihrer Herstellung noch feucht mit Stärkekleister mischen und dann trocknen.

Hyatt[6]) liess sich (in Frankreich) ein Brevet ertheilen auf die Fabrikation eines Präparates aus Schiessbaumwolle, welches Celluloid genannt wird. Es wird feuchte und gepulverte Schiessbaumwolle in Camphergummi (? *camphre de gomme*) gelöst und das Gemisch dem Druck einer erwärmten Presse ausgesetzt etc. (Nicht verständlich! D. Red.)

Courvoisier[7]) (in Lyon) liess sich (in Frankreich) ein Brevet auf

---

1) Horsley, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 4 p. 190; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1873 p. 1553.

2) Jahresbericht 1869 p. 256.

3) S. J. Mackie und C. A. Faure, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 750 p. 166; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 741; Dingl. Journ. CCXIII p. 174: Polyt. Centralbl. 1874 p. 789.

4) S. J. Mackie, American Chemist 1874 IV Nr. 8 p. 298—307 (im Auszuge Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 3 p. 140).

5) J. Hall, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 3 p. 141; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 743.

6) Hyatt, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 6 p. 287; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1028.

7) Courvoisier, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 4 p. 192.

eine **Mischung zu Zündern** (*amorces d'allumettes*) geben. Dieselbe besteht aus 20 Phosphor, 5,5 Schiessbaumwolle, 5 Holzpulver, 5 Eisenfeile, 51,5 Schwefel und 10 Gummi.

F. A. Abel[1]) hat seine überaus werthvollen Untersuchungen über die Eigenschaften explosiver Körper[2]) fortgesetzt. Die Abhandlungen eignen sich leider nicht zur auszugsweisen Mittheilung.

A. Noble und F. A. Abel[3]) veröffentlichen den *ersten* Theil ihrer Untersuchungen über die Explosionsprodukte des Pulvers. Diese Arbeiten bezweckten:

1) die Produkte der Verbrennung des Geschützpulvers unter ähnlichen Umständen, wie sie stattfinden, wenn das Pulver in den Geschützen oder den Minen explodirt, zu bestimmen;

2) die Spannkraft der Verbrennungsprodukte im Augenblick der Explosion und das Gesetz, welches die Veränderung dieser Spannkraft je nach den Veränderungen der gravimetrischen Dichtigkeit des Pulvers regelt, zu bestimmen;

3) festzustellen, ob eine Modifikation in der Dichtigkeit des Pulvers oder in den Dimensionen der Pulverkörner von einer entschiedenen Veränderung in der Zusammensetzung oder in der relativen Menge der Explosionsprodukte begleitet ist.

4) festzustellen, ob der Druck, unter welchem das Pulver verbrannt wird, auf die Art der stattfindenden Reaktion Einfluss hat, und in welchen Grenzen;

5) das Volumen der durch die Explosion des Pulvers gebildeten permanenten Gase zu bestimmen;

6) die Explosion des Pulvers in einem verschlossenen Gefässe mit derjenigen eines ähnlichen Pulvers in der Seele einer Kanone zu vergleichen;

7) die durch die Explosion des Pulvers entwickelte Wärmemenge zu bestimmen, und daraus die Temperatur im Augenblick der Explosion abzuleiten;

8) die Arbeit, welche das Pulver einem Geschoss in der Seele einer Kanone mittheilen kann, zu bestimmen, und daraus seinen theoretischen Totaleffect in einer Seele von unbestimmter Länge abzuleiten.

Die experimentellen Operationen haben umfasst: 1) die Bestimmung der entwickelten Drucke; 2) die Bestimmung des Volumens der permanenten Gase; 3) die Bestimmung der entwickelten Wärme; 4) das Auffangen der Gase; 5) das Sammeln der festen Produkte; 6) die Analysen der Gase und der festen Produkte.

Zu den Versuchen wurden fünf Pulversorten benutzt, nämlich sogenanntes

---

1) F. A. Abel, Compt. rend. LXXVIII p. 1227, 1301, 1362 und 1432; Annal. de chimie (5) II p. 217; Monit. scientif. 1874 p. 595; American Chemist 1874 IV Nr. 12 p. 463; Dingl. Journ. CCXIII p. 145, 314 und 427.

2) Jahresbericht 1862 p. 273; 1869 p. 264.

3) A. Noble und F. A. Abel, Compt. rend. LXXIX p. 204 und 294; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1220; Chem. Centralbl. 1874 p. 563.

Kiesel-Pulver (*Pebble powder*)[1]), grobkörniges Pulver für gezogene Kanonen (R. L. G.), feinkörniges Kriegspulver (F. G.), feinkörniges Büchsenpulver (R. F. G.), sämmtlich aus der Pulverfabrik zu Waltham Abbey herstammend, und ein spanisches Pulver in groben, runden Körnern (*spherical Pellet powder*, Kügelchen-Pulver)[2]). Das letztere Pulver wurde hinzu genommen, weil zwischen seiner Zusammensetzung und derjenigen der englischen Pulversorten eine ziemlich bedeutende Verschiedenheit stattfand.

Die Zusammensetzung dieser Pulversorten ist in der folgenden Tabelle I. angegeben.

Die Quantitäten von Pulver, welche bei den verschiedenen

Tabelle I. *Analysen der zu den Versuchen benutzten Pulversorten.*

Bestandtheile in 100 Theilen	Pulver von Waltham Abbey.				Spanisches Pulver. Kügelchen-Pulver.
	Kiesel-Pulver	Pulver R. L. G.	Pulver R. F. G.	Pulver F. G.	
Salpeter	74,67	74,95	75,04	73,55	75,30
Schwefelsaures Kali	0,09	0,15	0,14	0,36	0,27
Chlorkalium	.	.	.	.	0,02
Schwefel	10,07	10,27	9,93	10,02	12,42
Holzkohle	14,22	13,52	14,09	14,59	11,34
Kohlenstoff	12,12	10,86	10,67	11,36	8,65
Wasserstoff	0,42	0,42	0,52	0,49	0,38
Sauerstoff	1,45	1,99	2,66	2,57	1,68
Asche	0,23	0,25	0,24	0,17	0,63
Wasser	0,95	1,11	0,80	1,48	0,65

Versuchen verbrannt wurden, variirten zwischen 100 und 750 Grm. Der Apparat, dessen man sich bediente, um die Pulverladungen einzuschliessen, war ein Gefäss von weichem Stahl, sehr stark und sorgfältig in Oel gehärtet. Die Hauptöffnung der Kammer war verschlossen mit einem Pfropf, welchen man „Schiesspfropf (*firing-plug*)“ nennt; derselbe war mit der grössten Sorgfalt eingeschliffen und festgeschraubt. In diesem Pfropf befand sich ein konisches Loch, welches

1) Jahresbericht 1871 p. 303.
2) Jahresbericht 1872 p. 295.

durch einen anderen, ebenfalls mit der grössten Sorgfalt eingesetzten Pfropf verschlossen war. Dieser Pfropf war durch eine Schicht von sehr dünnem Papier isolirt. Um die Entzündung zu bewirken, hatte man zwei Drähte angebracht; der eine derselben war in den isolirten Pfropf, der andere in den Schiesspfropf eingesetzt; ein sehr feiner Platindraht, welcher durch ein mit Pulver gefülltes, kleines Glasrohr hindurch ging, vereinigte die inneren Enden dieser Drähte, und indem man die äusseren Enden derselben mit einer Daniell'schen Batterie in Verbindung setzte, zündete man die Ladung an. In der Kammer waren zwei Oeffnungen, von denen die eine mit der Vorrichtung für das Entweichen der Gase communicirte, und die andere den Apparat zur Bestimmung der Spannkräfte derselben im Augenblick der Explosion enthielt. Diese Spannkräfte, wirklich mit dem Apparate constatirt, variirten zwischen 1 Tonne und 86 Tonnen pro Quadratzoll. Die Gefährlichkeit der in einem solchen Maassstabe ausgeführten Versuche machte alle möglichen Vorsichtsmaassregeln nöthig; wenn die Oeffnung des Explosionsgefässes nicht vollkommen verschlossen war, so entwichen die Gase sofort mit Heftigkeit, indem sie den Pfropf zerstörten. Man hat besondere Beobachtungen angestellt, um die Zeit zu bestimmen, welche nach der Explosion verfliessen muss, damit die nicht gasförmigen Produkte wieder den festen Zustand annehmen, und gefunden, dass dazu ungefähr 2 Minuten nöthig waren, wenn man mit einer Ladung operirte, welche die Kammer ausfüllte. Die Zusammensetzung der Gase, welche die Detonation der drei englischen Pulversorten lieferte, war immer sehr regelmässig; man bemerkte jedoch secundäre Verschiedenheiten, die aber ziemlich bestimmt und von der die Produktion der Gase begleitenden Spannkraft beeinflusst waren, und deren wichtigste in einer regelmässigen Zunahme der Kohlensäure und Abnahme des Kohlenoxydgases mit zunehmender Spannkraft bestand.

Die Zusammensetzung der festen Produkte zeigte viel beträchtlichere Verschiedenheiten, besonders hinsichtlich der Schwefelverbindungen. Diese Verschiedenheiten wurden nicht nur bei den Produkten der Explosion der verschiedenen Pulversorten beobachtet, sondern man beobachtete sie auch, und zwar in demselben Umfange, bei den Produkten eines und desselben Pulvers, wenn dasselbe unter verschiedenen Verhältnissen der Spannkraft verbrannt wurde; und dies ohne eine bestimmte Beziehung zur Spannkraft, ausgenommen bei sehr kleinen Drucken, wo das Volumen des Pulvers nur ein Zehntel des Volumens der Kammer betrug. Obgleich man die Formel der bei der Detonation eines Pulvers von mittlerer Zusammensetzung in einem verschlossenen Gefäss eintretenden chemischen Reaktionen aus den oben angegebenen Gründen nicht unter der Form eines bestimmten Ausdruckes darstellen kann, glauben die Verf. doch auf Grund der Ergebnisse ihrer Versuche mit Zuversicht aussprechen zu können, dass die auf die Resultate der Untersuchung von Bunsen und Schischkoff gegründete und in den neueren Lehrbüchern der Chemie angenommene Theorie der Zesetzung des Schiesspulvers eben so weit davon entfernt ist, die allgemeine Umwandlung des Pulvers treu auszudrücken, wie die so lange Zeit angenommene alte Theorie, nach welcher die Produkte der Explosion blos Schwefelkalium, Kohlensäure und

Stickstoff sein sollten. Nach den Resultaten der Analysen kann man ferner folgende Thatsachen als constatirt annehmen:

1) Die bei der Explosion eines Pulvers, welches Salpeter und Kohle in einem solchen Verhältniss enthält, dass nach der alten Theorie nur Kohlensäure entstehen sollte, sich bildende Menge von Kohlenoxydgas ist viel beträchtlicher, als man bis jetzt angenommen hat.

2) Die Menge des kohlensauren Kalis, welche unter allen Umständen, mögen sie auf die Beschaffenheit des Pulvers oder auf die bei der Explosion eintretende Spannkraft sich beziehen, entsteht, ist viel grösser, als man nach den Resultaten von Bunsen und Schischkoff[1]) und anderen, neueren Gewährsmännern angenommen hat.

3) Das Maximum von schwefelsaurem Kali, welches die Versuche der Verff. ergaben, ist viel geringer, als die Maxima, welche Bunsen und Schischkoff, Linck[2]) und Karolyi[3]) gefunden haben.

4) Schwefelkalium ist nie in grosser Menge vorhanden, obgleich die Quantität desselben im Allgemeinen grösser ist, als Bunsen und Schischkoff angegeben haben. Man hat Gründe, zu glauben, dass es in den meisten Fällen in beträchtlichen Mengen als ursprüngliches Resultat der Explosion des Pulvers vorhanden ist.

5) Das unterschwefligsaure Kali ist ein sehr wichtiges Produkt der Zersetzung der Pulver in verschlossenen Gefässen, obgleich der Menge nach sehr wechselnd. Es ist, aus Gründen, welche in der Abhandlung der Verff. (dieser Aufsatz ist ein von den Verf. selbst gelieferter Auszug derselben) ausführlich angegeben sind, sehr wahrscheinlich, dass seine Bildung derjenigen des Schwefelkaliums untergeordnet ist, und dass man es, zwischen gewissen Grenzen, als das Schwefelkalium in dem festen Produkt der Explosion des Pulvers repräsentirend, d. h. als zum Theil und in wechselnder Menge durch Oxydation des im Augenblick der Explosion entstandenen Schwefelkaliums mittelst des in Freiheit gesetzten Sauerstoffes gebildet ansehen kann.

6) Die Menge des Schwefels, welcher nicht in die ursprünglichen, im Augenblick der Explosion des Pulvers stattfindenden Reaktionen eintritt, ist sehr wechselnd; in einigen Fällen ist sie sehr gross, während in anderen, eine Ausnahme bildenden Fällen die ganze Menge des Schwefels an der Reaktion Theil nimmt. Bei dem sogenannten Kiesel-Pulver, dessen mechanischer Zustand (d. h. die Dimension und die Regelmässigkeit der Körner) vielleicht für eine gleichmässige Zersetzung bei wechselnden Druckverhältnissen günstiger ist, als derjenige der Pulver von feinerem Korn, ist die Menge von Schwefel, welche im Zustande von Kaliumpolysulfuret bleibt, sehr regelmässig, einige unter der niedrigsten Spannkraft erhaltene Produkte ausgenommen. Es ist auch zu bemerken, dass bei dem Pulver R. L. G. unter denselben Umständen sehr wenig Schwefel der Reaktion entgeht, und dass bei dem Pulver F. G., immer unter denselben Umständen, gar kein freier Schwefel übrig bleibt.

---

1) Jahresbericht 1857 p. 129; 1858 p. 158.
2) Jahresbericht 1859 p. 184.
3) Jahresbericht 1863 p. 309.

7) Man kann fast nichts Bestimmtes angeben in Bezug auf die anderen, sei es gasförmigen, sei es festen Produkte, welche, fast immer in kleinen und wechselnden Mengen vorhanden, nicht als wichtige Resultate der Explosion des Pulvers angenommen werden können. (Die Verf. scheinen hier den Stickstoff als einfachen Körper nicht zu berücksichtigen. Die Red.)

Zur Begründung der im Vorstehenden gemachten Angaben theilen die Verf. in den beiden folgenden Tabellen (II. und III.) die Zusammensetzung von Produkten mit, welche sie aus den drei hauptsächlich untersuchten Pulversorten durch Explosion derselben unter verschiedenen Drucken erhalten haben. Die in diesen Tabellen zusammengestellten Analysen sind als Beispiele aus einer grossen Zahl von Analysen ausgewählt.

Tabelle II. *Ergebnisse der Analysen von Explosionsprodukten dreier Pulversorten.*

	Kiesel-Pulver.		R. L. G.		F. G.	
Spannkraft bei der Explosion in Tonnen pro Quadratzoll	1,4	12,5	1,6	35,6	3,7	18,2
Gewicht der festen Produkte von 100 Theilen Pulver	56,12	55,17	57,22	57,14	58,17	58,09
Gewicht der gasförmigen Produkte von 100 Theilen Pulver	43,88	44,83	42,78	42,86	41,83	41,92
Zusammensetzung der festen Produkte in 100 Gewichtstheilen.						
Kohlensaures Kali	55,50	56,15	52,56	65,71	59,39	43,03
Schwefelsaures Kali	15,02	11,93	20,47	8,52	24,22	21,00
Unterschwefligsaures Kali	20,73	6,12	20,37	8,59	5,30	32,07
Einfach-Schwefelkalium	7,41	19,12	4,02	7,23	5,12	—
Sulfocyankalium	0,09	0,23	Spur	0,36	0,02	0,23
Salpetersaures Kali	0,48	0,20	0,56	0,19	0,08	0,19
Kali	—	—	—	—	—	2,98
Anderthalb-kohlensaures Ammoniak	0,16	0,08	0,06	0,18	0,15	0,03
Schwefel	0,61	6,17	1,25	9,22	5,72	0,47
Kohle	Spur	Spur	0,71	—	Spur	Spur
Zusammensetzung der gasförmigen Produkte in 100 Volumtheilen.						
Kohlensäure	46,66	49,82	48,99	41,79	47,41	53,02
Kohlenoxyd	14,76	13,36	8,98	8,32	12,35	7,91
Stickstoff	32,75	32,19	35,60	34,64	32,35	34,20
Schwefelwasserstoff	3,13	1,96	4,06	2,61	3,76	2,03
Sumpfgas	—	0,58	0,29	0,41	—	0,50
Wasserstoff	2,70	2,08	2,07	2,04	4,13	2,13
Sauerstoff	—	—	—	0,18	—	0,15

In einer weiteren Abhandlung [1]) waren die Verff. (A. Noble und F. A. Abel) bemüht, nicht nur die durch die Explosion des Pulvers in den Fällen, wo das Volumen des angewendeten Pulvers dem Volumen der Kammer,

1) Compt. rend. LXXIX p. 360; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1289.

Tabelle III. *Zusammensetzung der durch Explosion von 1 Gramm Pulver erhaltenen Produkte dem Gewichte nach, nach den in der Tabelle II. gegebenen Resultaten.*

	Kiesel-Pulver.		R. L. G.		F. G.	
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Kohlensaures Kali	0,3115	0,3098	0,3007	0,3755	0,3454	0,2499
Unterschwefligsaures Kali. . . .	0,1163	0,0338	0,1166	0,0491	0,0308	0,1863
Schwefelsaures Kali	0,0843	0,0658	0,1171	0,0487	0,1409	0,1220
Schwefelkalium	0,0416	0,1055	0,0230	0,0413	0,0298	—
Sulfocyankalium	0,0005	0,0013	0,0000	0,0021	0,0001	0,0013
Salpetersaures Kali	0,0027	0,0011	0,0032	0,0011	0,0005	0,0011
Kali	—	—	0,0072	—	—	—
Anderthalb-kohlensaures Ammoniak	0,0009	0,0004	0,0003	0,0009	0,0009	0,0002
Kohle.	—	—	0,0072	—	—	0,0173
Schwefel	0,0034	0,0340	0,0041	0,0527	0,0333	0,0027
Gesammtmenge der festen Produkte	0,5612	0,5517	0,5722	0,5714	0,5817	0,5808
Schwefelwasserstoff.	0,0134	0,0084	0,0166	0,0077	0,0154	0,0081
Sauerstoff	—	—	—	—	—	0,0006
Kohlenoxyd	0,0519	0,0473	0,0303	0,0256	0,0416	0,0258
Kohlensäure	0,2577	0,2770	0,2597	0,2750	0,2517	0,2718
Sumpfgas	—	0,0012	0,0006	0,0015	—	0,0009
Wasserstoff	0,0007	0,0005	0,0005	0,0003	0,0010	0,0005
Stickstoff	0,1151	0,1139	0,1201	0,1085	0,1091	0,1118
Gesammtm. d. gasförmigen Produkte	0,4388	0,4483	0,4278	0,4286	0,4183	0,4192

welche es einschloss, gleich war, entwickelte Spannkraft genau zu bestimmen, sondern auch das Gesetz, welches diese Spannkraft in Beziehung zur Dichtigkeit des Pulvers regelt. Die zu diesem Zweck veranstalteten Versuche wurden vermannigfacht und vervollständigt; die Resultate derselben sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle IV.

Mittlere Dichtigkeit der Explosionsprodukte	Spannkraft für das Kiesel-Pulver u. das Pulver R. L. G.	Spannkraft für das Pulver F. G.
	Tonnen pro Quadratzoll	
0,10	1,47	1,47
0,20	3,26	3,26
0,30	5,33	5,33
0,40	7,75	7,74
0,50	10,69	10,59
0,60	14,39	14,02
0,70	19,09	18,31
0,80	25,03	23,71
0,90	32,46	30,39
0,00	41,70	38,52

Die Bestimmung der durch die Explosion entwickelten Wärme war ebenfalls Gegenstand sorgfältiger Versuche, und nach dem Mittel mehrerer Versuche, deren Resultate einander sehr nahe kamen, constatirte man, dass die Verbrennung von 1 Grm. der zu den Versuchen benutzten Pulver ungefähr 705 Gramm-Einheiten Wärme entwickelt hat.

Die von Bunsen und Schischkoff aufgestellte Hypothese, dass die specifische Wärme der festen Explosionsprodukte zwischen den weit auseinander liegenden Grenzen der Temperaturen, welche dieselben erreichen, unveränderlich sei, erscheint den Verff. als unannehmbar. Sie haben gleichwohl die Temperatur (ungefähr 3800° C.) nach dieser Hypothese berechnet, nicht nur um die Vergleichung ihrer Resultate mit den Resultaten von Bunsen und Schischkoff zu erleichtern, sondern auch um eine obere Grenze zu erhalten, welche die Temperatur der Explosion gewiss nicht überschreiten kann.

Das Volumen der durch die Explosion von 1 Grm. Pulver erhaltenen festen Produkte haben die Verff. auf 0,3 Kubikcentim. bei mittlerer Lufttemperatur angeschlagen. Man vergleicht dann die wirklich in einem verschlossenen Gefäss constatirten Spannkräfte mit den nach der Hypothese, dass im Augenblick der Detonation ca. 57 Proc. der Produkte nicht gasförmig und 43 Proc. permanente Gase sind, berechneten Spannkräften; man drückt die Beziehung, welche zwischen der Spannkraft und der Dichtigkeit der Verbrennungsprodukte besteht, nach der Gleichung

$$(1) \qquad p = \text{const.} \times \frac{\delta}{1 - a\delta}$$

aus, in welcher a eine nach den Resultaten der verschiedenen Versuche berechnete Constante ist.

Tabelle V. *Vergleichung der wirklich in einem verschlossenen Gefäss constatirten und der nach der vorstehenden Formel berechneten Spannkräfte, diese in Tonnen pro Quadratzoll ausgedrückt.*

Dichtigkeit der Explosionsprodukte	Werth von p nach den beobachteten Resultaten	Werth von p nach der Gleichung (1)
0,10	1,47	1,56
0,20	3,26	3,36
0,30	5,33	5,45
0,40	7,45	7,91
0,50	10,69	10,84
0,60	14,39	14,39
0,70	19,09	18,79
0,80	25,03	24,38
0,90	32,46	31,73
1,00	41,70	41,70

Die von den Verff. ausgesprochenen Ideen scheinen ihnen durch die Resultate dieser Vergleichung bestätigt zu werden. Sie haben mit den vorstehenden Daten die Temperatur, welche bei der Explosion des Pulvers ein-

tritt, theoretisch zu bestimmen gesucht und dieselbe zu ungefähr 2200° C. festgesetzt. Sie haben die Richtigkeit ihrer Hypothese durch die Beobachtung der Wirkung, welche die Detonation auf Platindraht oder ganz dünnes Platinblech, die man in das Gefäss mit eingeschlossen hatte, hervorbrachte, zu controliren gesucht. Das Platin zeigte immer einen Anfang von Schmelzung; aber die vollständige Schmelzung trat nur in einem einzigen Falle ein.

Die Verff. erörtern sodann (in ihrer Abhandlung) die mittlere specifische Wärme der nicht gasförmigen Produkte und die wahrscheinliche Ausdehnung derselben zwischen den Grenzen 0° C. und der Explosionstemperatur 2200° C. Die Verff. vergleichen die in den Seelen der Kanonen beobachteten Spannkräfte mit denen, welche man erwarten muss, wenn man die durch ihre Untersuchungen festgestellten Thatsachen berücksichtigt. Sie bemerken, dass einerseits die Hypothese, dass alle Produkte der Detonation im gasförmigen Zustande sind, mit den wirklich constatirten Spannkräften nicht vereinbar ist, und dass andererseits die Hypothese von Bunsen und Schischkoff, dass die Wirkung auf das Geschoss den permanenten Gasen ohne Aufnahme und ohne Verlust von Wärme zugeschrieben werden muss, ebenfalls mit den beobachteten Resultaten unvereinbar ist. Wenn man aber die in den festen Produkten aufgespeicherte Wärme in Anschlag bringt, so findet man, dass die Rechnung und die Versuche sehr merklich übereinstimmen, und man drückt die Beziehung zwischen der Spannkraft der Produkte in der Seele einer Kanone und dem Volumen derselben durch folgende Gleichung aus:

$$(2) \qquad p = p_0 \left[\frac{v_0(1-a)}{v-a_0 v}\right]^{\frac{C_p + \beta\lambda}{C_v + \beta\lambda}} \text{[1)]}$$

Die Hauptresultate der in den beiden Abhandlungen der Verff. beschriebenen Untersuchungen können folgendermaassen zusammengefasst werden (um die Anwendung zu erleichtern, hat man sie für 1 Grm. Pulver von dem Volumen eines Kubikcentimeters berechnet):

a) Für die Fälle, wo das Pulver in einem verschlossenen Gefäss abgebrannt wird: 1) Nach der Explosion bestehen die Verbrennungsprodukte dem Gewichte nach aus ungefähr 57 Proc., welche fest werden, und aus 43 Proc. permanenten Gasen. 2) Im Augenblick der Detonation nehmen die flüssigen Produkte, welche ohne Zweifel in einem sehr fein zertheilten Zustande sind, ein Volumen von ungefähr 0,6 Kubikcentim. ein. 3) In demselben Moment nehmen die permanenten Gase ein Volumen von 0,4 Kubikcentim. ein, so dass die flüssigen und die gasförmigen Stoffe nahezu dasselbe spec. Gewicht haben. 4) Die permanenten Gase, welche durch die Explosion

1) In dieser Gleichung drückt p die Spannkraft, v das Volumen der Produkte der Detonation, a die Volumens-Proportion der festen Produkte, C_v und C_p die specifischen Wärmen der permanenten Gase bei constantem Volumen und bei constanter Spannkraft, λ die mittlere specifische Wärme der nicht gasförmigen Produkte, β das Verhältniss der zwischen den Gewichten der gasförmigen und der nicht gasförmigen Theile der Ladung aus.

rm. Pulver entstehen, würden bei 0° und 760 Millim. Druck den
n ca. 280 Kubikcentim. einnehmen, also 280 Mal das Volumen des
5) Die Spannkraft der Explosionsprodukte beträgt, wenn das
ie verschlossene Kammer gänzlich ausfüllt, ca. 6400 Atmosphären
42 Tons pro Quadratzoll. 6) Die Spannkraft schwankt mit der
Dichtigkeit der Verbrennungsprodukte nach dem Gesetz, welches
nel (1) ausdrückt. 7) Durch die Zersetzung von 1 Grm. Pulver,
u den Versuchen benutzt wurde, werden ca. 705 Gramm-Einheiten
ntwickelt. 8) Die Temperatur der Detonation ist ca. 2200° C.
Für die Fälle, wo das Pulver in der Seele einer Kanone abgebrannt
Die Produkte der Detonation sind, wenigstens so weit es sich um
iltniss zwischen den festen und den gasförmigen Substanzen handelt,
, wie bei Pulver, welches in einem verschlossenen Gefäss detonirt.
uf das Geschoss wirkende Arbeit wird durch die elastische Kraft der
nten Gase hervorgebracht. 3) Die Abnahme der Temperatur und
nkraft in Folge der Ausdehnung der permanenten Gase wird durch
en fest werdenden Produkten angesammelte Wärme zum grossen
mpensirt. 4) Die Beziehung zwischen der Spannkraft der Explosions-
und dem Volumen derselben wird durch die Formel (2) ausgedrückt.
Arbeit, welche das Pulver zu leisten vermag, wenn die Ausdehnung
für Wärme undurchgängigen Hülle stattfindet, wird ausgedrückt
Gleichung

$$W = \frac{p_0 v_0 (1-a)(C_v + \beta\lambda)}{C_p - C_v} \left\{ 1 - \left[\frac{v_0(1-a)}{v - a^v{}_0}\right]^{\frac{C_p - C_v}{C^v + \beta\lambda}} \right\}$$

Temperatur während der Expansion durch die Gleichung

$$t = t_0 \left[\frac{v_0(1-a)}{v - a^v{}_0}\right]^{\frac{C_p - C_v}{C_v + \beta\lambda}}.$$

Der theoretische Gesammteffekt des Schiesspulvers beträgt, wenn
ehnung eine unbegrenzte (*indéfinie*) ist, ungefähr 332,000 Meter-
ro Gramm Pulver oder 486 Fusstonnen pro Pfund Pulver.
Bezug auf eine oder zwei andere Fragen, welche besonders die Auf-
keit der Verff. auf sich zogen, glaubten dieselben durch die Resultate
rsuche zu folgenden Behauptungen berechtigt zu sein: 1) Sehr
iges Pulver, wie die Pulver F. G. und R. F. G., liefert kleinere
gasförmiger Produkte, als ein grobkörniges Pulver, wie das Pulver
., während letzteres wieder etwas kleinere Mengen liefert, als das
ulver, obwohl der Unterschied zwischen der Gesammtmenge der
igen Produkte bei den beiden letzteren Pulversorten verhältnissmässig
htlich ist. 2) Die Schwankungen in der Zusammensetzung der in
ssenen Gefässen von einem und demselben Pulver unter verschiedenen
edingungen und der von zwei Pulvern ähnlicher Zusammensetzung
enselben Bedingungen des Druckes gelieferten Explosionsprodukte
beträchtlich, dass einem chemischen Ausdruck, welcher die Umsetzung
ulvers von normaler Zusammensetzung darzustellen beanspruchen

würde, gar kein Werth beigelegt werden könnte. 3) Die Mengenverhältnisse der Stoffe, welche den festen Rückstand bilden, werden eben so sehr beeinflusst durch geringe und zufällige Schwankungen in den Umständen, welche die Explosion eines und desselben Pulvers in verschiedenen Experimenten begleiten, als durch entschiedene Abweichungen in der Zusammensetzung, wie in der Körnergrösse verschiedener Pulver. 4) Abgesehen von den Fällen, die ganz als Ausnahme anzusehen sind, enthält der feste Rückstand von der Detonation als Hauptbestandtheile Kalium-Carbonat, -Sulfat, -Hyposulfit und -Sulfuret; die Menge des Carbonats ist viel grösser und die des Sulfats viel geringer, als die bisherigen Untersuchungen sie ergeben haben.

Hermann Sprengel[1]) hat eine Abhandlung[2]) veröffentlicht über eine neue Klasse von Explosivkörpern, welche während ihrer Fabrikation und Aufbewahrung, sowie während ihres Transportes nicht explosiv sind, der wir das Folgende entnehmen.

In der Absicht, womöglich noch bessere Explosivmittel als die bisher angewendeten aufzufinden, liess der Verf. auf zahlreiche Gemische von explodirenden und verbrennbaren Substanzen die heftige Erschütterung einer Zündkapsel wirken. Die Gemische wurden unter Beobachtung solcher Mengenverhältnisse der Bestandtheile zusammengesetzt, dass ihre gegenseitige Oxydation und Desoxydation der Theorie nach vollständig erfolgen musste. Bei den Versuchen benutzte der Verf. die in Abel's u. Brown's Patent beschriebene Zündkapsel. Dieselbe besteht aus einem konischen Metallröhrchen von der Stärke ungefähr eines Gänsekieles und 5,6 Centim. Länge, welches mit 0,65 Grm. Knallquecksilber gefüllt ist. Eine solche Kapsel wurde auf das Ende einer Sicherheitszündschnur, wie sie beim Bergbau gebräuchlich sind, aufgesteckt, und das mit dieser Kapsel versehene Ende der Schnur entweder frei, oder mit einem dünnen, an einem Ende geschlossenen Glasrohre von 10 Centim. Länge umgeben, in die Mitte des auf seine Explosibilität zu prüfenden Gemisches eingeführt. Durch Anzünden des anderen, aus der Ladung heraus hängenden Endes der Zündschnur wurde das Knallquecksilber zum Detoniren gebracht, dadurch seine Hülle heftig erschüttert, und seine Kraftäusserung auf die in einer offenen, weitmündigen, je 20 bis 100 Grm. enthaltenden Glasflasche befindliche Explosivladung übertragen.

Da unter den Sauerstoffverbindungen, welche hier in Betracht kommen, die Salpetersäure (HNO_3) den grössten Gehalt an für die Verbrennung verfügbarem Sauerstoff besitzt, nämlich 63,5 Proc. ($^5/_6$ ihres Gesammtgehaltes an Sauerstoff, welcher 76,2 Proc. beträgt), so zog sie als oxydirender Körper zunächst die Aufmerksamkeit des Verf.'s auf sich. So fand er bei Versuchen,

1) Hermann Sprengel, On a new class of Explosives, which are non-explosive during their Manufacture, Storage u. Transport, London 1874, daraus Journ. of the London Chemic. Society 1873 p. 174; American Chemist 1873 IV Nr. 5 p. 174; Bullet. de la soc. chim. 1873 XX Nr. 10 p. 257; Dingl. Journ. CCXII p. 323; Polyt. Centralbl. 1874 p. 970.

2) Vom Herrn Verf. der Redaction des Jahresberichtes überschickt d. 13. November 1874.

nter gewissen Bedingungen), eine Anzahl von verschiedenen organi-
ubstanzen, in Salpetersäure von etwa 1,50 spec. Gewicht gelöst, durch
ion explodiren.

e Klasse der Kohlenwasserstoffe liefert die passendsten verbrennbaren
zen, welche sich durch Salpetersäure auflösen lassen; da sie aber bei
handlung mit der letzteren zu einer heftigen chemischen Reaktion
er bedeutenden Wärmeentwickelung Anlass geben, bedingt durch die
ung von Nitroverbindungen, so ist es vorzuziehen, diese letztere selbst
tersäure aufzulösen. Fügt man z. B. ohne die Beobachtung der ge-
Vorsichtsmaassregeln Phenol zu Salpetersäure, so steigt die Tem-
des Gemisches bedeutend, bis zum Entzündungspunkte, wohingegen
endung von Trinitrophenol an Stelle des ersteren die Temperatur so
lich sinkt, dass ein Gemisch vom letzteren mit Salpetersäure als ein
·ksames Kältegemisch benützt werden kann. Aeusserst lehrreich ist
res, vergleichendes Studium der elementaren Zusammensetzung dieser
e gleichzeitig mit demjenigen anderer bekannter Explosivkörper, wie
essbaumwolle und des Nitroglycerins. Wir lassen hier einiges über
Gegenstand folgen:

1. Nitrobenzol $C_6H_5(NO_2)$ = 28,08
Salpetersäure $5(HNO_3)$ = 71,92
100,00

nentare Zusammensetzung vor der Explosion		Muthmaassliche Zusammensetzung nach der Explosion	
C	16,44	CO_2	60,27
H	2,28	H_2O	20,55
N	19,18	N	19,18
O	62,10		
	100,00		100,00

2. Trinitrophenol $C_6H_3(NO_2)_3O$ = 58,3
Salpetersäure $2^3/_5(HNO_3)$ = 41,7
100,00

nentare Zusammensetzung vor der Explosion		Muthmaassliche Zusammensetzung nach der Explosion	
C	18,33	CO_2	67,20
H	1,43	H_2O	12,83
N	19,97	N	19,97
O	60,27		
	100,00		100,00

3. Schiessbaumwolle $C_6H_7(NO_2)_3O_5$

mentare Zusammensetzung vor der Explosion		Muthmaassliche Zusammensetzung nach der Explosion	
C	24,24	CO_2	55,52
H	2,36	H_2O	21,24
N	14,14	N	14,14
O	59,26	C	9,10
	100,00		100,00

4. Trinitroglycerin $C_3H_5(NO_2)_3O_3$

Elementare Zusammensetzung vor der Explosion		Muthmaassliche Zusammensetzung nach der Explosion	
C	= 15,85	CO_2	= 58,18
H	= 2,20	H_2O	= 19,80
N	= 18,50	N	= 18,50
O	= 63,45	O	= 3,52
	100,00		100,00

Diese Analysen liefern den Nachweis, dass die neuen Gemische keine inerten Reste zurücklassen, weder Kohlenstoff wie Schiessbaumwolle, noch Sauerstoff wie Nitroglycerin, obschon in der Wirklichkeit die Zersetzungen selbstverständlich nicht so einfach verlaufen, wie es hier dargestellt worden ist. Es liegt indessen auf der Hand, dass man die elementare Zusammensetzung von Gemengen und Gemischen mannigfach zu modificiren vermag, während die elementare Zusammensetzung chemischer Verbindungen unveränderlich und starr ist. Durch Vermehrung und Verminderung der Gewichtsmenge des Kohlenwasserstoffs ist man im Stande, allen für die Verbrennung verfügbaren Sauerstoff zur Verwerthung zu bringen und entweder Kohlenoxyd oder Kohlensäure, oder ein Gemenge von diesen beiden Gasen mit einem Worte, mehr Gas und weniger Wärme oder aber weniger Gas und mehr Wärme zu erzeugen, wie dies z. B. durch quantitative Abänderung des Zusatzes von Holzkohle in gewöhnlichem Schiesspulver möglich ist.

Das Gemisch von Nitrobenzol mit Salpetersäure von der oben angegebenen Zusammensetzung explodirt, wenn es mittelst eines Detonationszünders entzündet wird, mit intensiver Heftigkeit. Nitrobenzol löst sich in Salpetersäure reichlich und wird durch Verdünnen des Lösungsmittels mit Wasser bis zu dem spec. Gewichte 1,42 aus demselben wieder abgeschieden. Beim Zusammenmischen beider Substanzen entwickelt sich anfänglich einige Wärme; daher erfordert die Verarbeitung grösserer Mengen die Anwendung von Kühlvorrichtungen. Beim Vermischen von 25 Kubikcentim. beobachtete der Verf. ein Steigen des Thermometers auf 50° C. Bei Anwendung von Dinitrobenzol würde sich die Temperatur wahrscheinlich erniedrigen. Das Gemisch zeigt das Ansehen der Salpetersäure, wenngleich der Zusatz von 28 Proc. Nitrobenzol zur Säure diese letztere weniger flüchtig und weniger hygroskopisch zu machen scheint. Mit Infusorienerde versetzt und innigst gemengt, verbrennt das Gemisch mit einer blassen Flamme wie Dynamit, doch weniger lebhaft. Ein Anzeichen von Explodirbarkeit wurde beim Verbrennen nicht beobachtet. Verf. fand es als sehr schwierig, es durch Schlag zum Explodiren zu bringen, als er kleine Kügelchen desselben, in Stanniol eingeschlagen, auf einen Ambos brachte. Schiessbaumwolle und Nobel's Dynamit, in gleicher Weise behandelt, explodirten in Folge eines weit schwächeren Schlages. Die Explosion von 35 Grm. der in einer offenen, und auf einer Schmiedeisenplatte von 6,5 Millim. Stärke stehenden Glasflasche befindlichen Flüssigkeit brachte einen tiefen Riss mit zackigen Rändern in der Platte hervor, während die Explosion einer gleichfalls 35 Grm. schweren Scheibe von comprimirter Baumwolle an einer anderen Stelle derselben Eisen-

einen weniger tiefen und nicht zackigen Einriss verursachte. Gleiche
a (35 Grm.) von dem Nitrobenzolgemisch, von Schiessbaumwolle und
roglycerin, auf 7,6 Centim. starken Fichtenbrettern zum Explodiren
nt, riefen in allen drei Fällen fast ganz gleiche Wirkungen hervor;
lz wurde durchgeschlagen und zersplittert. Es ist zu beklagen, dass
acte Methode zur Vergleichung der Kraft detonirender Explosivkörper
t noch nicht existirt.

ie nachstehenden Betrachtungen führten den Verf. zu der Annahme,
e neuen sauren Explosivstoffe in Bezug auf Kraft alle übrigen bisher
ten, dieser Klasse angehörenden Körper übertreffen müssen. Da man
m in dem Nitrobenzolpräparate enthaltenen Sauerstoffe 5 Atome als
erfügbar für die Verbrennung oder als bereits mit dem Wasserstoffe
petersäure in Form von Wasser verbunden anzusehen hat, und da man
küle des in dem Nitroglycerin enthaltenen Sauerstoffs, nämlich den
ycerin (einem dreiatomigen Alkohol) herrührenden, in gleichem Sinne
ten kann, so ergiebt sich, dass in dem Nitrobenzolgemische 52,97
and im Nitroglycerin 42,3 Proc. für die Verbrennung verfügbarer
off zurückbleiben, wovon indessen aus Mangel an Brennstoff nur
Proc. verwerthet werden können. Da die potentielle Energie (oder
beitsfähigkeit) mit der während einer Verbrennung oder eines Ver-
ngsprocesses entwickelten Wärme und der dabei verbrauchten Sauer-
nge in wechselseitiger Beziehung steht, so ist man vielleicht dazu
igt, die oben angegebenen Zahlen als einen, wenn auch nur rohen
tab für die Kraft der beiden in Rede stehenden Explosivmittel anzu-
Demnach nimmt der Verf. an, dass die Kraft des Nitroglycerins zu
sauren Nitrobenzolgemisches sich verhält wie

$$38,77 : 52,97 \text{ oder wie}$$
$$100 \quad : 136,6.$$

Iimmt man 1 Molekül oder 2 Gewichtstheile Binitrobenzol und 4 Mole-
der 3 Gewichtstheile Salpetersäure, so steigt die Menge des in dem
che enthaltenen, für die Verbrennung verfügbaren Sauerstoffes auf
Proc.

Vie dieses und die anderen Präparate sich verhalten, wenn sie nach
ermischen ihrer Bestandtheile längere Zeit aufbewahrt werden, ver-
erf. nicht anzugeben, da er die Explosionsversuche mit ihnen stets
ach dem Mischen ausführte. Ihre Explodirbarkeit scheint durch den
einer geringen Menge Wasser zerstört zu werden. Es gelang wenig-
nicht, das Nitrobenzolgemisch unter den oben angegebenen Bedingungen
xplodiren zu bringen, sobald die zur Darstellung desselben verwendete
ersäure weniger als 25 Proc. von dem Monohydrat enthielt. Die Ein-
sung der Ladung in einen engen Raum und die Benützung einer
er wirkenden Zündkapsel dürften vielleicht eine stärkere Verdünnung
Vasser ermöglichen. Die hohe specifische und latente Wärme des
rs, durch welche die durch die Explosion des Detonators entwickelte,
lich frei werdende Wärme absorbirt wird, mag zur Erklärung dieses
ls an Explodirfähigkeit dienen. Verf. kann wenigstens nicht umhin

die merkwürdige Explodirfähigkeit des Knallquecksilbers mit der Thatsache in Verbindung zu bringen, dass die specifische Wärme des Quecksilbers dreissigmal geringer ist als die des Wassers. . Das Knallquecksilber aber enthält 70 Proc. Quecksilber. R. Bunsen[1]) machte, als er explosive Gasgemische gradweise mit unverbrennlichen Gasen verdünnte, die Beobachtung, dass die Explodirbarkeit oder Entzündlichkeit dieser Gemische an einer sehr scharfen Grenze ganz plötzlich aufhörte.

Pikrinsäure ist (zu 58,3 Theilen) in einer äquivalenten Menge Salpetersäure (in 41,7 Theilen) leicht löslich. Während des Lösungsvorganges sinkt die Temperatur so tief, dass das Glas, in welchem das Gemisch bereitet wird, bald gefriert. Gleich dem vorigen Gemische explodirt auch dieses Präparat mit sehr grosser Heftigkeit, wenn es mit Hülfe eines Detonators entzündet wird. Nach Ausschluss des sechsten Theiles vom Sauerstoffgehalte der Salpetersäure und des vom Phenol herrührenden Sauerstoffes bleiben noch 50,92 Proc. an für die Verbrennung verfügbarem Oxygen. Es möge hier die Bemerkung Platz finden, dass die Pikrinsäure selbst eine Sauerstoffmenge enthält, welche dazu hinreicht, dass sie für sich allein, ohne die Beihülfe anderer Oxydationsmittel, eine kräftige Explosivsubstanz bildet, wenn sie mit Hülfe eines Detonators entzündet wird. Bei ihrer Explosion findet fast gar keine Rauchbildung statt. Zum Beweise für die intensive Hitze, welche durch die Verbrennung dieser Gemische erzeugt wird, theilt der Verf. nachstehendes Factum mit. Eine auf der Maschine gepresste messingene Patronenhülse von 4,8 Centim. Länge, 1,3 Centim. Durchmesser und 11,4 Grm. Gewicht wurde theilweise mit 0,65 Grm. Jagdpulver, theilweise mit 1,3 Grm. Sand, welcher mit der (knapp 0,65 Grm. wiegenden) Lösung von Pikrinsäure in Salpetersäure angefeuchtet worden war, so geladen, dass der Sand auf dem Pulver lag. Die dann mit einer Kugel versehene Patrone wurde sogleich in das kalte Rohr eines gezogenen Martini-Henry'schen Hinterladergewehres eingeschoben und letzteres abgefeuert. Beim Herausziehen der Hülse zeigte sich, dass die obere Hälfte derselben ihre Form vollständig verloren hatte; das Metall war geschmolzen und die in der Patrone zurückgebliebenen Sandtheilchen erschienen zusammengesintert, wie durch einen Blitzschlag.

Statt der beiden erwähnten lassen sich noch zahlreiche andere verbrennliche Substanzen anwenden. Dass eine vollständige Auflösung stattfindet, ist nicht unumgänglich nöthig, da dem Verf. die Darstellung eines Explosivpräparates auch auf dem Wege gelang, dass er 17,4 Theile Naphtalin zu ungefähr 82,6 Theilen Salpetersäure von dem oben angegebenen Concentrationsgrade hinzufügte, so dass ein Gemisch von halbflüssiger Consistenz entstand.

Der Verf. glaubt, dass seine sauren Explosivstoffe in Bezug auf Kraft alle übrigen bisher bekannten, dieser Klasse angehörenden Körper übertreffen müssen. Er stützt sich dabei auf Betrachtungen über den für die Verbrennung verfügbaren Sauerstoffgehalt derselben. Das Nitrobenzol-Gemisch

1) Robert Bunsen, Gasometrische Methoden p. 258.

enthält, — indem hier nur die dem Wasserstoff der Salpetersäure zuzuzählenden 5 Atome Sauerstoff in Wegfall kommen —, 52,97 Proc., die Pikrinsäure-Mischung, — wenn man $^1/_6$ des Sauerstoffes der Salpetersäure und den vom Phenol herrührenden Sauerstoff der Pikrinsäure als unwirksam ansieht —, 50,92 Proc., das Nitroglycerin dagegen, — wenn die vom Glycerin herrührenden 3 Atome Sauerstoff als unwirksam angesehen werden —, nur 42,3 Proc. solchen Sauerstoff, wovon indessen wegen Mangels an Brennstoff nur 38,77 Proc. verwerthet werden können.

Die Auswahl unter den oxydirenden Agentien ist weit beschränkter, als die unter den verbrennbaren Stoffen mögliche Auswahl, namentlich wenn man eine vollständige Vergasung der Verbindung beansprucht. Unter ihnen ist das salpetersaure Ammoniak der nächste Körper, welcher in Betracht kommt, da es als aus 35 Stickstoff, 45 Wasser und 20 Sauerstoff bestehend angesehen werden kann. Leider ist dieses Salz hygroskopisch; sonst könnte man es als Zusatz oder als Ersatzmittel für den Kalisalpeter beim gewöhnlichen Schiesspulver verwenden; die Schwierigkeit dürfte aber wohl gehoben werden können durch Anwendung luftdichter Patronen und durch Incorporiren eines nicht flüchtigen Kohlenwasserstoffes als Brennmaterial für die 20 Proc. Sauerstoff. Der Verf. fand, dass durch einen Zusatz von Ammoniumnitrat zu Jagdpulver die Anfangsgeschwindigkeit der Projectile in nachstehender Weise vermehrt wird:

Gewichtsmenge des Jagdpulvers	Gewichtsmenge des zugesetzten Ammoniumnitratpulvers	Gewicht des Projectiles	Anfangsgeschwindigkeit pro Secunde
4,92 Grm.	—	31,49 Grm.	410 Meter
3,69 „	+ 1,23 Grm. (a)	31,49 „	431,5 „
2,46 „	+ 2,46 „ (b)	31,49 „	452,2 „

(a) bestand aus 100 HN_4NO_3 + 7,5 Kienruss.
(b) „ „ 80 „ + 15,0 Kohle vom Holze des rothen Hartriegels (*Cornus sanguinea L.*).

Das Ammoniakpulver wurde (vor dem Füllen der Patrone) mit dem Jagdpulver sorgfältig gemengt; von dem letzteren wurde eine geringe Menge zurückbehalten und um die Percussionskapsel herum geschüttet.

Nitroglycerin kann gleichfalls als oxydirendes Agens benutzt werden, indem man eine gewisse Menge Brennstoff hinzufügt, da es einen Sauerstoffüberschuss von 3,52 Proc. enthält [1]). Da ein Zurückbleiben von Säure im Nitroglycerin als muthmaassliche Ursache sehr unerwünschter, nicht vorherzusehender Explosionen auf das Sorgfältigste zu vermeiden ist, so kann der Zusatz einer organischen Base, z. B. Anilin, welches in Nitroglycerin leicht löslich ist, dem zweifachen Zwecke entsprechen, jede etwa in Folge einer langsamen Zersetzung entstandene Spur von Säure zu neutralisiren, und den

1) Vergl. Jahresbericht 1871 p. 317.

im Nitroglycerin enthaltenen Ueberschuss von Sauerstoff zur Verwendung zu bringen.

Indem wir jetzt den Versuch, eine vollständige Vergasung zu erzielen, verlassen, wenden wir uns wieder zu denjenigen Explosivkörpern, deren oxydirend wirkende Bestandtheile Salze einer nicht flüchtigen Basis sind. Von den letzteren kommt besonders das chlorsaure Kalium in Betracht. Dieses Salz giebt mit beinahe allen organischen Substanzen explosible Compositionen. Da die Vermengung desselben mit verbrennlichen Substanzen eine gefährliche Operation ist, so verwendete der Verf., um Reibung zu vermeiden, verbrennbare Flüssigkeiten, welche, mit porösen Kuchen oder Stücken von chlorsaurem Kalium in Berührung gebracht, von denselben ruhig und gefahrlos absorbirt werden. Solche würfel- oder kuchenförmige Salzstücke erhält man durch Pressen des mit Wasser schwach angefeuchteten Salzpulvers in geeigneten Formen; nach dem Trocknen besitzen sie die Cohärenz des Hutzuckers und je nach der Feinheit des angewendeten Salzpulvers und der Stärke der Pressung eine grössere oder geringere Porosität. Als der Verf. auf derartige Kuchen die Detonation von 0,65 Grm. Knallquecksilber einwirken liess, explodirten sie nicht, sondern nur dann, wenn die der Salzmasse einverleibte Flüssigkeit eine gewisse Menge von Schwefel oder einer Nitroverbindung enthielt. So z. B. explodirten sie

sehr heftig	bei	einem	Zusatze	von	Schwefelkohlenstoff,
ebenso	„	„	„	„	Nitrobenzol,
heftig	„	„	„	„	$^1/_2$ Benzol + $^1/_2$ Schwefelkohlenstoff,
ebenso	„	„	„	„	Schwefelkohlenstoff, der mit Naphthalin gesättigt war,
sehr gut	„	„	„	„	Phenol, in Schwefelkohlenstoff aufgelöst,
gut	„	„	„	„	$^3/_4$ Petroleum + $^1/_4$ Schwefelkohlenstoff,
nicht gut	„	„	„	„	mit Schwefel gesättigtem Petroleum,
ebenso	„	„	„	„	mit Schwefel gesättigtem Benzol.

Wenn die Zersetzung des Schwefelkohlenstoff-Gemenges in der der Gleichung $2(KClO_3 + CS_2 = 2KCl + CO_2 + 2SO_2)$ entsprechenden Weise vor sich ginge, so würden 100 Theile chlorsaures Kalium 31 Theile Schwefelkohlenstoff erfordern. Der Verf. erhielt indessen durch Anwendung einer geringeren Menge des letzteren (15—20 Theile) bessere Resultate, indem sich dann bei der Zersetzung Schwefelsäure bildete. Als ein solches Gemenge in Granitbrüchen (bei Tagebauten) zum Sprengen verwendet wurde, erwies sich dasselbe als ungefähr vier Mal so wirksam, wie eine gleiche Gewichtsmenge gewöhnliches Sprengpulver.

Obgleich das einfache (schwefelfreie) Benzolgemenge unter den angegebenen Bedingungen nicht explodirte, so lässt doch die grosse Aehnlichkeit zwischen Concussion und Detonation vermuthen, dass alle Substanzen, welche sich durch Concussion zum Explodiren bringen lassen, auch durch Detonation dazu gebracht werden können, falls die letztere genügend stark ist. Der Verf. fand nun auch wirklich, dass, wenn er die Percussionskapsel mit einer Hülle von Schiessbaumwolle umgab, die auf diese Weise verstärkte oder vervielfältigte Detonationskraft der ersteren in höchst befriedigender Weise das Explodiren von Gemengen aus chlorsaurem Kalium, welche weder

l noch eine Nitroverbindung enthielten, z. B. von Benzol-, Petro-
nd Phenolgemengen, bewirkte. Derartige Gemenge in Form von
. schweren Kuchen explodirten mit grosser Kraftäusserung, wenn der
e Detonation von 15 Grm., 8 Grm. und 7 Grm. Schiessbaumwolle
einwirken liess, nachdem sie frei auf eine Unterlage gelegt worden
Die praktische Bedeutung dieser Thatsachen ist in die Augen
d.

eichwie bei den sauren Gemischen, sind auch bei diesen Gemengen
e Abänderungen möglich und zulässig. Das chlorsaure Kalium kann
e (vielleicht gänzlich) durch salpetersaures Kalium oder salpeter-
Natrium ersetzt werden. Anstatt der erwähnten Kohlenwasserstoffe
nan theilweise oder gänzlich nicht flüchtige Hydrocarbüre ver-
ferner lassen sich Fette, Bitumen, Harz oder andere starre Kohlen-
offe benutzen, welche einen so niedrigen Schmelzpunkt haben, dass
isch ausführbar ist, die Kuchen der oxydirend wirkenden Salze
en zu durchtränken, während sie sich im geschmolzenen Zustande
.

lassen sich allerdings gegen die Anwendung einiger der besprochenen
mittel Einwürfe machen. Die sauren Explosivgemische sind hygro-
und wegen der ätzenden Eigenschaften der Salpetersäure schwierig
haben. Ferner ist es nicht leicht, ein zur Anfertigung der für ihre
ne bestimmten Patronen geeignetes Material zu finden. Man hätte
l zwischen Glas, Steinzeug, Eisen und (bei Anwendung der dieser
angehörenden Explosivkörper in der Form von Dynamit) vielleicht
In Bezug auf Billigkeit, Wirkung, Sicherheit und Zuverlässigkeit
die sauren Explosivsubstanzen sich anderen, gegenwärtig angewendeten
mitteln vortheilhaft gegenüber. Die oxydirend wirkenden, in Kuchen-
er im gekörnten Zustande anzuwendenden Substanzen sind, nachdem
den öligen Flüssigkeiten imprägnirt worden, gegen die nachtheilige
ung des Wassers geschützt. Man hat zu berücksichtigen, dass neun
ile sämmtlicher Explosivstoffe (einschliesslich des gewöhnlichen
pulvers) zu Sprengzwecken Verwendung finden, und dass die werth-
Eigenschaften des gemeinen Schiesspulvers als forttreibendes Mittel
gmännische Arbeiten nicht erforderlich sind. Hier bedürfen wir (mit
Ausnahmen) der stärksten und zugleich billigsten Kraft. Darauf
sich des Verf.'s Glaube an eine Zukunft der besprochenen Explosiv-

ndlich — und dies dürfte nicht der geringste Vorzug der neuen
vstoffe sein — kann man, zur Vermeidung der Gefahr freiwilliger
onen dieser Verbindungen während ihrer Fabrikation, ihrer Auf-
ung und ihres Transportes, den oxydirend wirkenden Bestandtheil
t von dem verbrennbaren Agens halten bis zu dem Augenblicke, in
n ihre chemische Reaktion auf einander vor sich gehen soll. Dies
r, wo man es mit zwei Flüssigkeiten oder doch mit einer Flüssigkeit
nem starren Körper zu thun hat, leichter ausführbar, als wenn sowohl

der oxydirend wirkende als der verbrennbare Bestandtheil ein starrer Körper ist.

Ommeganck[1]) bedient sich des Chloroforms, um die Flamme des Petroleums zu löschen.

Blutlaugensalz.

Emil Meyer[2]) (in Berlin), welchem man bereits werthvolle Beiträge zur Theorie der Blutlaugensalzfabrikation[3]) verdankt, schrieb für den amtlichen Bericht über die chemischen Produkte auf der Wiener Weltausstellung von 1873 eine Schilderung der Industrie der Cyanverbindungen, die wir, so weit dieselbe Neues enthält, im Auszuge mittheilen: In der Zeit zwischen den beiden letzten Weltausstellungen (Paris 1867 und Wien 1873) ist in der Cyanindustrie eine hervorragende, irgendwie umgestaltend wirkende Veränderung nicht bekannt geworden, so dass für diesen Theil der chemischen Technik nach jeder Richtung hin die bisherigen bekannten Verhältnisse als maassgebend angenommen werden können. Das Hauptfabrikat, das gelbe Blutlaugensalz, bildet noch immer den Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen cyanhaltenden Verbindungen und findet als solches direct oder indirect zur Hervorbringung von blauen Farben bei den verschiedensten Industriezweigen mannichfaltige Verwendung. Die Fortschritte in der Fabrikation der Anilinfarben und des Ultramarins, sowie die in neuerer Zeit niedrigen und in Folge der geregelten Handelsverbindungen weniger schwankenden Preise des Indigs haben noch mehr wie in früheren Jahren dazu beigetragen, die Anwendung des Berliner Blaues zu verringern und den Preis des Blutlaugensalzes auf einen so niedrigen Preis herabzudrücken, dass dessen Fabrikation als nicht lohnend von vielen alten und bewährten Industriellen bedeutend eingeschränkt, ja theilweise ganz aufgegeben wurde. Ausserdem hat die Nachfrage seitens der Fabrikanten von künstlichen Düngstoffen den Werth der thierischen Abfälle immer mehr erhöht und dadurch die Fabrikation des Cyans noch schwieriger gemacht. Die überraschend plötzlich in den Jahren 1871 und 1872 vorübergehend eingetretene aussergewöhnliche Preissteigerung (die für gelbes Blutlaugensalz ca. 80 Proc., für rothes fast 100 Proc. betrug) war die Folge eines ganz bedeutenden Bedarfs in der Färberei von gewissen schwarzen Seidenstoffen (die einen Beisatz von Cyanfarben erfordern), theilweise wurde sie herbeigeführt durch die hohen Preise von Horn, Potasche und durch die damals allgemeine Wertherhöhung aller Bedürfnisse. Jedoch folgten der kurzen Dauer dieses Aufblühens sehr bald noch ungünstigere Verhältnisse, als sie vorher bestanden hatten.

Die zahlreichen, in früherer Zeit vorgeschlagenen neuen Methoden zur

1) Ommeganck, Les Mondes 1874 30 Avril; Chemic. News 1874 XXX Nr. 764 p. 31.

2) Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. Braunschweig 1874. Bd. III. 1. Abtheil. p. 283.

3) Jahresbericht 1868 p. 322.

Darstellung der Cyanverbindungen, namentlich solche Methoden, die den Stickstoff aus anderen als aus thierischen Quellen entnehmen, haben keinen so einflussreichen Eingang in die Praxis gefunden, und werden, so weit bekannt, nirgends in solchem Maassstabe benutzt, dass man daher eine Umgestaltung der ganzen Industrie ableiten könnte. Das Verfahren von Possoz und Boissière[1]) und Anderen, den Stickstoff der Luft theilweise unter Anwendung von Baryt in Cyan überzuführen, harrt noch der technisch gewinnbringenden Lösung und ist selbst noch nicht bis zu dem fast wichtigeren Punkte gelangt, die Gewinnung des Ammoniaks auf diesem Wege zu ermöglichen.

Das andere von Gélis[2]) vorgeschlagene Verfahren, mit Hülfe von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak die Cyanverbindungen herzustellen, gestattet wohl die Fabrikation von Schwefelcyan, aber nicht die technisch vortheilhafte Ueberführung des letzteren in Ferrocyan. Nur dann, wenn es möglich wäre, das Schwefelcyan anders, als auf feurig flüssigem Wege zu zerlegen und in Ferrocyan umzusetzen, hätte das Verfahren Bedeutung. Das von Gélis angegebene Schmelzen des Schwefelcyankaliums mit Eisen gelingt nicht in befriedigender Weise. Ein grosser Theil des Cyans zersetzt sich während des Glühens durch den Sauerstoff, der in dem zur Reduktion dienenden metallischen Eisen stets enthalten ist und nur ein kleiner Theil bildet Cyankalium, das jedoch mit einem grossen Ueberschuss von Schwefeleisen gemengt, nach dem Erkalten eine rohe Masse bildet, welche nicht gehaltreicher und nicht billiger ist, als die nach dem alten Verfahren gewonnene Schmelze, deren Ueberführung in Ferrocyankalium überdies die gleiche umständliche Behandlung erfordert. Es bildet hier das Schwefelcyankalium gewissermaassen einen Rohstoff, bei dem analog wie bei thierischen Stoffen nur der hohe Gehalt an Stickstoff zur Geltung kommt, gleichzeitig jedoch der vorhandene Schwefel anderweitige Nachtheile herbeiführt.

Der Einfluss, welchen hoher Stickstoffgehalt auf eine günstige Cyanbildung ausübt, hat (nachdem viel früher schon Karmrodt[3]) zur besseren Ausnutzung das aus den Thierstoffen entwickelte Ammoniak durch Leiten über glühenden Koks in Cyan überzuführen gesucht hat) später Fleck[4]) veranlasst, das Eintragen von Ammoniaksalzen in die schmelzende Potasche statt der Thierstoffe zu empfehlen. Es ist jedoch aus den mangelnden Erfolgen zu entnehmen, dass der hohe Gehalt dieser Rohstoffe an Stickstoff nicht eine so bedeutende Steigerung der Cyanbildung hervorgerufen habe, um das theuere Material und die anderweitigen Nachtheile zu ersetzen.

Trotzdem bleibt die billige Ueberführung des Schwefelcyans in Ferrocyan noch eine Aufgabe, deren Lösung lohnend und von grosser Wichtigkeit

---

1) Jahresbericht 1855 p. 84 u. 85; 1860 p. 197 u. 213; 1861 p. 199; 1863 p. 272.
2) Jahresbericht 1862 p. 283; 1863 p. 320.
3) Jahresbericht 1857 p. 140.
4) Jahresbericht 1863 p. 323.

wäre, da das erstere von der Gasindustrie in ganz bedeutender Menge aus einem anderen Rohstoffe zur Verfügung gestellt wird. Bei der Leuchtgasfabrikation wird bekanntlich der Stickstoff der Steinkohlen grösstentheils in Ammoniak und zum Theil wahrscheinlich das letztere durch den Einfluss der glühenden Retortenwände in Cyanammonium umgewandelt [1]). Dieses setzt sich mit dem gleichzeitig und in grosser Menge auftretenden Schwefelammonium sehr leicht in die entsprechende Schwefelcyanverbindung um, die sich im Condensationswasser und in der trockenen (Eisenoxyd haltenden) Reinigungsmasse in grosser Menge vorfindet. Die Verbreitung der sogenannten Laming'schen Masse, die ausser Schwefelcyanammon noch Berlinerblau enthält, auf Cyanverbindungen hat nun auch seit dem Vorgange von Gautier-Bouchard [2]) in Aubervilliers mehr Verbreitung gefunden und auch auf der Wiener Ausstellung mehrere Vertreter gehabt (Seybel u. Wagenmann, Kunheim u. Co.), ohne dass jedoch namhafte materielle Resultate als daraus folgend hervorzuheben wären. Von den Stoffen, die in der zur Gasreinigung unbrauchbar gewordenen Masse als weiter verwerthbar vorhanden sind, ist neben den Cyanverbindungen auch noch schwefelsaures Ammoniak und Schwefel in der Regel Gegenstand der technischen Verarbeitung und deshalb neben der letzteren die Zersetzung der Cyaneisenverbindungen häufig ein sehr umständlicher und wenig lohnender Weg. Der zur Aufschliessung angewandte Kalk führt neben dem Ferrocyan so grosse Mengen Schwefel in Lösung, liefert ausserdem, ohne die Rückstände an Cyan zu erschöpfen, so verdünnte Laugen, dass die Umwandlung der letzteren in Blutlaugensalz mehr Kalisalz und mehr Brennmaterial erfordert, als den Erfolgen entspricht.

Anders jedoch würde sich die Ferrocyangewinnung aus dem Leuchtgase gestalten, wenn die in der Reinigungsmasse vorkommenden grossen Mengen Schwefelcyan wohlfeil auf Ferrocyan verarbeitet werden könnten, oder wenn das überdestillirende Cyanammon vor der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs durch Eisenoxyd geschützt werden könnte und Gelegenheit fände, bei der Condensation sogleich in Ferrocyan umgewandelt zu werden — mit anderen Worten, wenn das rohe Leuchtgas von dem Schwefelwasserstoff auf *nassem Wege* (durch in Wasser suspendirtes Eisenoxydhydrat) gereinigt werden könnte. Das ammoniakalische Wasser würde dann nachher Ferrocyanammon gelöst und grosse Mengen Schwefeleisen suspendirt erhalten.

Wie gegenwärtig die industriellen Verhältnisse liegen, ist mithin allerdings die Steinkohle unter den Rohmaterialien für Darstellung der Cyanverbindungen aufzuführen. Es ist aber schwer nachzuweisen, dass das auf diesem Wege dargestellte Blutlaugensalz einen bedeutenden Theil der gegenwärtigen Produktion ausmacht. Uebrigens wird noch durch einen anderen Industriezweig der Stickstoff der Steinkohlen für die Fabrikation von Blut-

---

1) De Romilly beobachtete (Compt. rend. LXV p. 865) die Bildung von Cyanammonium, wenn ein Leuchtgas Ammoniak enthält und mit russender Flamme verbrennt.

2) Jahresbericht 1864 p. 255; 1873 p. 362.

z nutzbar gemacht und letzteres auf diesem neuen, höchst originellen
venn auch in geringer Menge, fabrikmässig gewonnen. Die Firma
e u. Grüneberg, Stettin, hatte nämlich Blutlaugensalz „aus dem
f der Steinkohle“ ausgestellt, welches sie (bereits seit einer Reihe
en) als Nebenprodukt der Potaschefabrikation gewinnt. Es ist schon
obachtet, dass die nach dem Leblanc'schen Process dargestellte
reichlich Cyanverbindungen [1]) enthält; das vor vielen Jahren er-
atent, aus den Mutterlaugen durch Erkalten das Ferrocyannatrium
iden, ist aber nie praktisch ausgeführt worden, weil die leichte Lös-
dieser Verbindung zu geringe Ausbeute gab, im Vergleich zu den
welche das Abkühlen der Sodalaugen verursachte. Deshalb geschieht
die Cyanverbindungen in den rothen Mutterlaugen zurückbleiben
bei der Verarbeitung auf kaustische Soda durch Oxydation mittelst
die Veranlassung zu der eigenthümlichen, häufig beobachteten
ildung geben. Die nach demselben Verfahren dargestellte Kali-
liefert jedoch Laugen, welche die Abscheidung des gebildeten
ns als Kalisalz, welches schwer löslich ist, möglich machen und auf
eise eine Ansammlung des Blutlaugensalzes gestatten. Rudolf
berg in Stettin hat zuerst das Nebenprodukt abgeschieden, andere
nten künstlicher Potasche gewinnen es jetzt ebenfalls, haben jedoch
eine so geringe Cyanbildung beobachtet, dass die Abscheidung
hnend wird. Angeblich rührt diese Verschiedenheit von der Be-
heit der Steinkohle her, die zu der Mischung mit Sulfat und Kalk
et wird [2]).

enngleich nun auch eine epochemachende Aenderung in der Dar-
der Cyanverbindungen nicht festzustellen ist, so sind doch mannich-
orschläge zur Verwerthung von Stickstoff haltenden Stoffen für diesen
gemacht worden. So ist in neuerer Zeit die Benutzung des Woll-
es von P. Havrez [3]) vorgeschlagen worden, wobei eine gleichzeitige
ng der darin vorkommenden Kalisalze als Hauptvortheil hervor-
wurde. In wie weit dieser Stoff Eingang in die Praxis finden wird,
ch bis jetzt noch nicht übersehen, jedenfalls würde hierbei die Dar-
sweise nicht geändert werden, da der Wollschweiss, dessen Stickstoff-
schwankend sein wird, an Stelle von Horn und Lumpen zur Ver-
g kommt.

eber die chemische Zusammensetzung der Cyan enthaltenden Roh-
en und über den Vorgang bei ihrer Löslichmachung dürfte wohl
ärtig kein Zweifel mehr obwalten und allgemein die von J. v. Liebig

) Jahresbericht 1864 p. 198.

) Auch die kalihaltige Kohle, welche durch Eindampfen der bei der Spiritus-
ion aus Zuckermelasse erhaltenen Schlempe gewonnen und auf Potasche
verarbeitet wird, enthält bedeutende Mengen Cyankalium (entstanden aus
Syrup enthaltenen Ammoniak und aus dem Stickstoffgehalt der Hefe),
Abscheidung resp. Verwerthung ebenfalls von einigen Fabrikanten versucht
ist. Vergl. Jahresbericht 1857 p. 126; 1862 p. 270.

) Jahresbericht 1870 p. 210.

aufgestellte Behauptung anerkannt sein, dass in der Schmelze nur Cyankalium vorhanden ist und erst nachher in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Eisenverbindungen (in der Regel Schwefeleisen) die Bildung von Ferrocyan stattfindet. C. Preiss[1]) beschreibt eine krystallinische unlösliche Verbindung von Schwefeleisenkalium, welche diese Umwandlung theilweise vermittelt und deren Auftreten gleichzeitig eine der Ursachen für die grossen Verluste an Kali bildet, an der die ganze Fabrikation leidet. Der Verf. ertheilt auf Grund gleicher Beobachtungen den Rath, alle Schwefelverbindungen aus der zur Anwendung kommenden Potasche fern zu halten. Er giebt gleichzeitig eine gedrängte Zusammenstellung der Resultate, welche er während eines mehrjährigen Fabrikbetriebes aus zahlreichen Beobachtungen gesammelt hat. Dieselben bestätigen theilweise die in der früheren Arbeit von R. Hofmann[2]) dargelegten Vorgänge, theilweise geben sie durch Mittheilung neuer Thatsachen dem Fabrikanten mannichfache Winke zur Erzielung günstiger Betriebsergebnisse.

Nächst dem Blutlaugensalz ist das Cyankalium die am meisten benutzte Cyanverbindung, welche namentlich von Frankreich aus in schön weisser Waare und sehr billig in den Handel gebracht wird. Zur Erzielung eines weissen Präparates ist ein sehr vollkommnes Absetzen des abgeschiedenen Eisens aus der Schmelze erforderlich und ist eine dünnflüssige Beschaffenheit der letzteren hierfür sehr günstig. Einzelne Fabrikanten haben durch Zusatz von Chlorkalium und von Salz diesen Zweck erreicht, hierbei natürlich eine geringhaltige Waare erhalten, die billiger verkauft werden konnte. Der Verbrauch dieses giftigen Körpers für Galvanoplastik, Photographie, Metallreduktion ist noch in der Zunahme begriffen.

Eine neue Anwendung von Cyanverbindungen für irgend andere Zwecke als bisher ist nicht bekannt geworden. Vor etwa zehn Jahren haben bekanntlich die sogenannten Pharaoschlangen[3]) als Spielerei eine schnell vorübergehende Verwendung des Schwefelcyanquecksilbers herbeigeführt, dessen von Wöhler bereits 1821 beschriebene Eigenschaft, sich beim Anzünden nach vorangegangener Mischung mit ein wenig chlorsaurem Kali wurmartig aufzublähen, wahrscheinlich einen Fabrikanten veranlasst hat, einen Absatzweg für Schwefelcyanpräparate aufzufinden, der, wie es auch nicht anders zu erwarten war, nur für kurze Zeit Interesse darbot.

Pollard, Schofield und Butel[4]) (in London) gewinnen (nach einem englichen Patente) das Cyan aus dem Eisenoxyde der Laming'schen Masse der Gaswerke dadurch, dass sie dasselbe mit Kalkmilch digeriren, welche die Cyanverbindungen löst.

---

1) Jahresbericht 1869 p. 271.
2) Jahresbericht 1858 p. 179.
3) Jahresbericht 1865 p. 316.
4) Pollard, Schofield und Butel, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 661.

Magnesiapräparate.

Freydier u. Dubreul[1]) nahmen auf folgendes Verfahren der Darstellung von Magnesiumsalzen in Frankreich ein Brevet. In Wasser aufgeschwemmter calcinirter Dolomit wird durch schweflige Säure (durch Verbrennen von Schwefel oder Rösten von Pyriten dargestellt) zersetzt und in Bisulfit verwandelt, sodann mit einer zweiten Portion Dolomit gefällt, der aus neutralen Sulfiten bestehende Niederschlag abfiltrirt und geröstet. Die Sulfite verwandeln sich in Sulfate, aus denen man die schwefelsaure Magnesia durch Wasser auszieht. Man kann die Sulfite auch mit Kohle erhitzen und sie hierdurch in Schwefelmetalle verwandeln. Ersetzt man in der obigen Reaktion die schweflige Säure durch Schwefelwasserstoff, so erhält man direct Schwefelmetalle, und wenn man Dolomit anwendet, den man nur mässig in geschlossenem Raume geglüht hat, der folglich den grössten Theil des Calciums noch als Carbonat enthält, während das Magnesium zum grössten Theile als Oxyd vorhanden, so löst sich das Magnesium allein auf. — Endlich kann man die Trennung von Magnesia und Kalk mittelst Zucker bewerkstelligen, indem man zum Klären der Zuckersäfte calcinirten Dolomit an der Stelle von Aetzkalk anwendet. Der Kalk löst sich in der Form von Zuckerkalk auf, während die Magnesia unlöslich bleibt. Die so erhaltenen an Magnesia sehr reichen Produkte können nach dem bekannten Verfahren leicht in reine Magnesiumsalze übergeführt werden.

R. Biedermann[2]) schildert im amtlichen Ausstellungsberichte von 1873 den gegenwärtigen Standpunkt der Technologie des Magnesiums und der Magnesiapräparate.

Pavesi u. Rotondi[3]) erwähnen einen Kohlenwasserstoff, erhalten durch Glühen von Dolomit. In einer Magnesiafabrik am Gardasee, in welcher Dolomit in eisernen Retorten destillirt und die Kohlensäure zur Darstellung von Dicarbonat verwandt wird, blieb nach Absorption der Kohlensäure ein mit leuchtender Flamme brennender Rückstand, den die Verff. als einen Kohlenwasserstoff erkannten, herrührend von einer in dem Dolomit enthaltenen höchst geringen Menge organischer Substanzen.

Baryt- und Strontianpräparate.

C. Rammelsberg[4]) bringt einige Notizen über Baryt und Bariumsuperoxyd. Schon früher[5]) hat der Verf. darauf aufmerksam ge-

---

1) Freydier u. Dubreul, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1873 p. 1270.

2) R. Biedermann, Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. Braunschweig 1875 Bd. III. 1. Abtheil.

3) Pavesi u. Rotondi, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 818; Chem. Centralbl. 1874 p. 435.

4) C. Rammelsberg, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 542; Chem. Gentralbl. 1874 p. 355; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 6 et 7 p. 264.

5) Ibid. 1869 p. 147.

macht, dass das Glühprodukt von salpetersaurem Baryt nicht sowohl Baryt, als vielmehr eine sauerstoffreichere Verbindung sei. Neuere Erfahrungen bestätigen die früher gefundene Zusammensetzung der grauen porösen Masse und geben im Mittel 86,4 Proc. Barium. Diese Constanz spricht gegen ein blosses Gemenge Ba_3O_4, sodass man die Formel $2\,BaO + BaO_2$ (berechnet 86,5 Proc. Ba) annehmen kann. Starkes Glühen entzieht der Verbindung keinen Sauerstoff, falls sie nicht mit Kohlensäure in Berührung kommt. Zur Bestimmung des Sauerstoffs in diesem und ähnlichen Körpern ist die Jodprobe nicht verwendbar; selbst bei Anwendung überschüssiger, ziemlich concentrirter Chlorwasserstoffsäure erhält man beim Erhitzen so wenig Chlor, dass Jodkaliumlösung nur gelb gefärbt wird, während sich natürlich wegen der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd reichlich Sauerstoff entwickelt. Man wendet daher, den Erfahrungen von Aschoff[1]) entsprechend, übermangansaures Kali an, welches sich mit H_2O_2 zu MnO und freiem O in der Art umsetzt, dass beide gleichviel von letzterem liefern.

Bariumsuperoxyd enthält berechnet 81,06 Ba und 18,94 O. Ein Präparat, welches 78,9 Proc. Ba enthielt, erforderte in zwei Versuchen so viel Chamäleonlösung, dass der durch diese allein angezeigte Sauerstoff 6,11 und 6,13 Proc. beträgt. Das doppelte = 12,22 und 12,26 entspricht in der That demjenigen Sauerstoff, den das Oxyd mehr enthält, als BaO. Denn:

$$\left.\begin{matrix} \text{Ba} & 78{,}0 \\ \text{O} & 9{,}2 \end{matrix}\right\} \qquad \text{O} \quad 11{,}9 \quad {}^1/_2 = 5{,}95.$$

Hierauf folgt aber auch, dass das untersuchte Superoxyd nicht genau $= BaO_2$, sondern nahe Ba_3O_7 war, da nach der Rechnung:

	BaO_2	Ba_3O_7
Ba	81,06	78,60
O	9,47	9,18
O	9,47	12,22

Man könnte ein solches Oxyd wohl als $2\,BaO_2 + BaO_3$ ansehen und darin eine Bestätigung für die Existenz des letzteren erblicken. Die Verbindung Ba_3O_4, welche

Ba	86,5
O	10,1
O	3,4

enthält, sollte bei der Prüfung mit übermangansaurem Kali $\frac{3{,}4}{2} = 1{,}7$ Proc. Sauerstoff geben. Zwei Versuche mit einem von Kieselsäure und Thonerde nicht freien Präparat haben allerdings nur 0,97 und 1,06 Proc. geliefert[2]).

T. Cobley u. J. E. Poyntner[3]) nahmen (in England) ein Patent auf die Darstellung von Aetzbaryt. Schwefelbarium, erhalten durch

1) Journ. f. prakt. Chemie LXXXI p. 401.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1867 p. 147.

3) T. Cobley u. J. E. Poyntner, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1028.

Reduktion von schwefelsaurem Baryt, wird mit ungefähr einem Viertel seines Gewichtes „Kreosotöl“ (schwerer Theil vom Theerdestillat) vermengt und das Gemenge bei ziemlich hoher Temperatur erhitzt. Die entweichenden brennbaren Gase werden zur Feuerung der Retorten bei dieser Operation und der Pfannen, in welchen die Aetzbarytlösung eingedampft wird, benützt. Als Rückstand in der Retorte bleiben Kohle und Aetzbaryt; die erstere dient zur Reduktion des schwefelsauren Baryts.

R. Biedermann[1]) giebt im amtlichen Berichte über die chemische Industrie auf der Wiener Ausstellung eine Uebersicht des gegenwärtigen Standes der Technologie des Baryts und Strontians.

E. T. Hughes[2]) (in London) nahm (für Daudenart u. Verbus in Brüssel) ein Patent auf die Darstellung von kohlensaurem Baryt und Strontian. Die Lösung von Chloriden genannter Basen wird mit Magnesiahydrat versetzt und in die Mischung Kohlensäure bis zur vollständigen Fällung des Baryts, resp. Strontians, eingeleitet.

Der grüne mangansaure Baryt ist unter dem Namen Barytgrün vielfach als Farbe vorgeschlagen und wohl als Casseler oder Rosenstiehl's Grün[3]) in den Handel gebracht worden. Die beiden veröffentlichten Darstellungsmethoden gehen von dem Principe aus, entweder salpetersauren Baryt mit Manganoxyd oder Superoxyd zu glühen oder Aetzbaryt mit Braunstein und chlorsaurem Kali zu schmelzen. In beiden Fällen resultirt eine grüne Masse, jedoch scheint der zweite Process ein schöneres und gleichmässigeres Produkt zu liefern. E. Fleischer[4]) hat nun auch andere directere Methoden zur Darstellung des Barytgrüns in möglichst grosser Reinheit und Schönheit versucht und hierbei einige Beobachtungen gemacht, welche nicht allgemein bekannt sein dürften. Fällt man eine grüne Lösung von mangansaurem Kali siedend durch Chlorbarium, so scheidet sich ein starker körniger, aber unkrystallinischer Niederschlag vom mangansauren Baryt ab. Dieser Niederschlag hat eine violette, fast blaue Farbe, lässt sich ziemlich gut durch Decantiren auswaschen und kann auch zuletzt leicht abfiltrirt werden. Trocknet man den Niederschlag, so verblasst seine Farbe mit zunehmender Temperatur immer mehr, und erhitzt man ihn bis zur dunkelsten Rothglut, so erscheint er fast vollständig weiss mit einem Stich ins Graublaue. Erhitzt man dann unter Luftzutritt oder mit Oxydationsflamme stärker, so wird er allmällig vollständig grün, und treibt man die Erhitzung weiter, so geht seine Farbe zunächst in ein schönes Grünblau über, bis er endlich in hoher Hitze durch Reduktion der Mangansäure eine schmutzig graubraune Masse bildet. — Fällt man eine Lösung von übermangansaurem Kali mit Chlorbarium, so entsteht bei anhaltendem Kochen allmälig ein roth-

---

1) Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. Braunschweig 1875. Bd. III. 1. Abtheil.

2) E. T. Hughes, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 742; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 3 p. 144.

3) Vergl. Jahresbericht 1865 p. 365.

4) E. Fleischer, Dingl. Journ. CCXI p. 320; Polyt. Centralbl. 1874 p. 139; Chem. Centralbl. 1873 p. 738; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 26.

violetter (pfirsichblüthfarbiger) Niederschlag, während die Flüssigkeit noch stark violett gefärbt bleibt. Decantirt man ab und bringt den mit Wasser verdünnten Schlamm auf ein Filter, so bleibt auch hierbei der Niederschlag unzersetzt und kann, ohne seine Farbe zu verändern, bei 100° C. getrocknet werden. Erhitzt man alsdann das getrocknete Baryt-Permanganat allmälig, so erblasst dessen Farbe ebenfalls; jedoch zeigt es beim weitern Erhitzen andere Eigenschaften als das Manganat. Sobald nämlich durch mässige Erhitzung die Farbe einmal verschwunden ist, gelingt es auf keine Weise, weder ein grünes noch ein blaugrünes Präparat durch blosses Erhitzen bei Luftzutritt zu erzeugen. Vielmehr geht die Masse bei gesteigerter Temperatur sehr rasch in die vorher erwähnte graubraune Mischung von Mangansuperoxyd und Baryt, resp. kohlensauren Baryt, über. Es ist somit unter diesen Umständen nicht möglich, aus dem übermangansauren Baryt das Manganat von grüner Farbe zu bereiten.

Was die Farben selbst betrifft, so haben die Versuche Folgendes gezeigt. Das schönste Barytgrün giebt der geglühte mangansaure Baryt. Weniger schön wird die Farbe nach dem Rosenstiehl'schen Verfahren (Schmelzen von Aetzbarythydrat mit chlorsaurem Kali und Mangansuperoxyd). Am ungleichmässigsten, resp. schmutziggrün, wird es durch Schmelzen von salpetersaurem Baryt mit Mangansuperoxyd. Vielleicht liesse sich aber die Farbe verschönern, wenn man sie im Flammenofen unter starker Oxydationsflamme herstellt. Immerhin aber ist das Barytgrün lange nicht von der Schönheit als die blaugrüne, ja fast smalteblaue Verbindung, über die bisher noch gar nichts in die Oeffentlichkeit gedrungen ist. Die blaugrüne Barytverbindung hat je nach der Bereitung verschiedene Nüancen. Fleischer hat sie fast rein blau mit einem nur geringen Stich in's Grünliche erhalten. So dargestellt, ähnelt sie am meisten der hellblauen Farbe der Schwungfedern mancher Papageien. Je mehr Grün sich dieser Farbe als Nüance beigesellt, desto stärker wird die Farbe als solche, verliert jedoch auch in demselben Maasse an Feinheit, wenn sie auch immer noch die rein grüne Farbe des Manganats an Schönheit übertrifft.

Was nun die Entstehung des blauen, resp. blaugrünen Barytfarbe betrifft, so ist dieselbe lediglich von der Alkalität der Masse abhängig. Ob jedoch eine bestimmte Zusammensetzung einer bestimmten Farbe entspricht, ist zu bezweifeln, weil die Höhe der Temperatur (welche jedoch niemals die helle Rothglut übersteigen darf) ebenfalls von grossem Einflusse ist. So viel steht aber fest, dass sowohl der mangansaure als auch der übermangansaure Baryt, mit etwa 20 Proc. Barythydrat gemischt, beim Rothglühen jedesmal die blaugrüne Farbe liefert. Dass die blaugrüne Farbe bloss von der Basicität abhängig ist, geht daraus hervor, dass ihr Pulver in schwachen Säuren zunächst in Grün übergeht und dann allmälig zersetzt wird. Die Widerstandskraft der Barytfarben ist übrigens ziemlich bedeutend. Selbst ziemlich starke Schwefelsäure kann stundenlang bei gewöhnlicher Temperatur darauf einwirken, ehe die Farbe zerstört wird. Ebenso wirkt auch kochende Potasche so gut wie nicht auf die grüne Farbe. Jedenfalls erhöht man die Haltbarkeit, namentlich der blauen Nüance, wenn man derselben einen kleinen Barytzusatz giebt, weil dadurch die Alkalität ver-

d. Es verdient bemerkt zu werden, dass die aus salpetersaurem
onnenen Farben weit unbeständiger sind, weil die darin stets ent-
alpetrige Säure mit der Zeit reducirend wirkt. Am empfehlens-
erscheinen die Farben für Frescomalerei, weil sie auf Stein und
h auf Kalk am feurigsten hervortreten, und ihre Herstellungskosten
nicht allzu billig sind.

Borsäure und Borate.

Kurtz[1]) (in Stuttgart) lieferte eine Beschreibung der Soffionen
a's. Die europäische Borsäure wird bekanntlich fast ausschliess-
inem Terrain von geringer Ausdehnung des ehemaligen Grossherzog-
scana in den Provinzen Pisa und Grosseto gewonnen. Dieses Ge-
elchem die borsäureführenden Dämpfe — *fumarolen*, *soffioni* — auf-
t ein Theil der sogenannten Montagna della Maremma, des Hügel-
landes, welches den Rand der Maremmen bildet. Die Formation
ch der Lagoni ist vorherrschend tertiär, arm an Petrefacten, fast im
kt der räthselhaften vulkanischen Thätigkeit erheben sich nur
deutendere Liaskuppen. Vielfach sind die tertiären Schichten von
ahrscheinlich jugendlichen serpentinartigen Gestein durchbrochen,
hier Gabbro verde genannt wird. In solcher Umgebung, die grossen-
s Prädicat „wild" verdient, treten im Flussbereich der Cecina und
zweier im Sommer trockenen, im Frühjahr dagegen durch ihre Ueber-
ungen berüchtigten Flüsse, die Soffioni zu Tage; nur die Soffioni
ale liegen im Thale des Sajo, eines Baches, welcher durch die Feccia
se in den Ombrone geht.

e Soffioni in der Maremme sind, wie bekannt, grösstentheils im Besitz
als französischen Familie Larderel, jetzt Conti de Larderel.
dies die Etablissements zu 1) Larderello, früher Lagoni di Monte-
; 2) Castelnuovo, genannt Castelnuovo di Val de Cecina, obgleich es
one liegt; 3) Serrazzano, früher Lagoni zolforei oder Bulicami di
4) Lustignano, früher Lagoni rossi wegen des dort gegrabenen
kers genannt; 5) Sasso nebst den kleinen Lagoni von Acquaviva;
terotondo, früher Lagoni delle Pianacce; 7) Il Lago, aus den Fabriken
derigo, San Eduardo und la Collachia bestehend. Im Besitz des Fran-
urval ist die grosse Fabrik Lago am Lago zolforeo di Vecchienna.
derselben liegt die dem Pariser Fabrikanten Clouet gehörige Fabrik
Mortina. Die Lagoni di Travale, auch Lagoni delle Galleraje genannt,
der Società anonima Borica Travalese, deren Sitz in Florenz ist.
lem existiren noch viele einzelne, verzettelte Soffioni und Lagoni, die
hr arm an Borsäure und deshalb unbenutzt sind. Die Fabrikanten

[1]) C. M. Kurtz, Dingl. Journ. CCXII p. 493; Polyt. Centralbl. 1874
. (Vergl. ferner den amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung. Braun-
1875. Bd. III. 1. Abtheil.

haben angenehme Arbeiterverhältnisse und billige Arbeitskräfte. Die Arbeit bei den Soffionen erfordert einige Intelligenz und Muth und ist trotz des sehr bemerkbaren Schwefelwasserstoffes nicht gesundheitsschädlich.

Der Hauptfortschritt in der Borsäureproduktion liegt in der allgemeinen Einführung der Bohrlöcher (*fori*), welche die sogenannten *Lagoni coperti* immer mehr verdrängen. Diese künstlichen Soffionen machen den Betrieb von der Gestalt des Terrains unabhängiger, während die Benutzung natürlicher Soffioni oft bedeutende Bauten und Erdarbeiten benöthigt, die auf einem so wenig stabilen Terrain vielen Fährlichkeiten ausgesetzt sind. Gegenwärtig ist der Bohrer auf allen Etablissements so zu sagen unausgesetzt in Thätigkeit. Gebohrt wird mit Menschenkraft, die ersten 10 Meter gewöhnlich mittelst des Haspels (*argano*), später, wenn das Gewicht des Gestänges hinreichend gross ist, mittelst des Schwengels. Das Gestänge (*le aste*) ist von Eisen, und es wird mit der ganzen Masse gestossen. Bei der Formation des Untergrundes und dieser Bohrmethode wird natürlich viel Blech zum Verrohren gebraucht; oft sind bis zur Vollendung eines Bohrloches 4 bis 5 Durchmesser nöthig. Der erste Röhrendurchmesser ist gewöhnlich 27 Centim. Das Bohren in dem Soffionen-Terrain ist übrigens nicht so harmlos, wie in einem anderen (kalten) Boden, denn die Hitze unter Tag steigt rasch mit zunehmender Tiefe; es kann deshalb nicht, wie anderswo, zuerst mit Schaufel und Hacke ein Schacht abgetrieben werden, da wegen der Temperatur und des Schwefelwasserstoffes über 5 Meter Teufe kein Arbeiter mehr hinunter zu bringen ist; später wird das Bohrgestänge sehr warm, so dass es kaum mehr direct angefasst werden kann; erreicht man nun eine selbst unbedeutende Dampfschicht, so hat der Arbeiter am Gestänge keinen beneidenswerthen Posten. Dazu wächst, sowie etwas Dampf im Bohrloch aufzusteigen beginnt, die Gefahr des Nachstürzens von Erde und Gestein sehr stark; die gewöhnlichen Bohrverlegenheiten, Klemmungen u. s. w., sind deshalb nicht gerade selten. Die Tiefe der Bohrlöcher ist sehr verschieden; oft wird 15 bis 20 Meter unter Tag schon ein mächtiger Strahl erbohrt, doch die meisten und ergiebigsten Bohrlöcher sind 50 bis 100 Meter tief.

Die Bohrlöcher, welche kein Wasser und nur trockenen Dampf führen, der alsdann gewöhnlich arm an Borsäure ist, lässt man entweder in künstlich hergestellten Lagonen gurgeln, oder man benutzt sie nach Lage und Bedürfniss zum Heizen der Pfannen. Es kann dann das dabei resultirende Condensationswasser zum Speisen von Lagonen dienen. Soll ein erbohrter Soffione, welcher neben Dampf auch Wasser fördert, unter die Pfannen geleitet werden, so lässt man die Trennung des Dampfes und des gewöhnlich zerstäubten Wassers in einem allseitig geschlossenen Raume vor sich gehen, der unten durch ein Knierohr das Wasser, oben den Dampf entlässt. Trotzdem, dass die Soffionen mit Ueberdruck aus der Erde strömen, hat man sie noch zu keiner mechanischen Arbeitsleistung verwendet, was seinen Grund darin hat, dass die Dämpfe in einem solchen Falle sich nach Kurzem einen anderen Austrittsort offnen würden. Nur Bini benutzt auf den Lagoni di Travale Soffionendampf zum Wasserheben, was auf Serrazzano nachgeahmt

uf den anderen Etablissements dienen zu diesem Zweck meist Pferde-
t Schöpfrädern (*danaïdes*, *bindoli*).

s Wasser, welches viele Soffionen mit zu Tage fördern, pflegt ver-
hässig reich an Borsäure zu sein, reicher als Lagonenwasser, in wel-
ckenere Soffionen gurgeln. Man sieht es deshalb, und weil während
mers auf den Lagoni meist Wassermangel herrscht, gern, wenn die
er Wasser fördern. Doch steht der Gehalt an Borsäure und
fixen Bestandtheilen nicht im Verhältniss zur Quantität des Bohr-
ers. Solche, die wenig Wasser fördern, sind oft am reichsten an
, andere mit viel Wasser sehr arm daran. Auch bleibt der Gehalt
rloch-Wässer und -Dämpfe an Substanzen nie für längere Zeit con-
Dem Verf. gab das Wasser einiger Bohrlöcher, die nicht grosse
zu Tage fördern, nach dem Abdampfen folgende Zahlen pro Liter:

	Gesammtrückstand bei 50° C.	H_3BO_3	$(NH_4)_2SO_4$	
	Grm.	Grm.	Grm.	Ein Bohrlochwasser
1)	2,880	1,526	0,078	von Lago Durval's,
2)	6,600	5,005	0,284	„ S. Federigo,
3)	7,250	4,930	0,885	„ S. Eduardo,
4)	0,936	0,230	0,020	„ Travale (Foro Carlo).

isch erbohrte Soffioni pflegen in den ersten Tagen ihrer Thätigkeit
allend reich an Borsäure zu sein, so dass ihr Wasser schon in den
sröhren krystallisirt, wie z. B. zu S. Federigo und Castelnuovo. Doch
solcher Reichthum nicht nachhaltig, sondern nach einigen Tagen
das Wasser einen geringeren, aber constanteren Gehalt an. Die wech-
Mengen der übrigen fixen Bestandtheile der Soffionen- und Lagonen-
sind aus den Untersuchungen Schmidt's[1]), Popp's[2]) u. A.
t.

ie gasförmigen Exhalationen bestehen nach den Analysen von Fouqué
orceix, Deville und Leblanc, Becchi u. A. vorwiegend aus
säure dunklen Ursprungs, geringen Mengen Stickstoff und noch ge-
n Mengen von Schwefelwasserstoff. In geringster Menge (wenigstens
vale nach den von L. Meyer und dem Verf. gemachten Analysen)
mmoniak auf. Es würde dort der Schwefelwasserstoff mindestens
hinreichen, um mit dem Ammon Schwefelammonium zu bilden. Nach
tersuchungen Meyer's auf den Lagoni di Travale ist nämlich das
niak wahrscheinlich als Schwefelammonium in den Dämpfen enthalten,
dortigen Dämpfe, wenn man sie durch Schwefelsäure streichen lässt,
e neutralisiren, wodurch die von Becchi in seiner Abhandlung
fioni boraciferi di Travale" gegebene Erklärung von der Entstehung des
niaks wohl unhaltbar geworden ist. Auch mit der in derselben Ab-
ng von Becchi aufgestellten Behauptung, dass nicht allein Borsäure,
n auch Bittersalz, Glaubersalz und Eisenvitriol — namentlich bei

1) Jahresbericht 1856 p. 78.
2) Jahresbericht 1870 p. 233.

Gegenwart von Ammonsulfat — mit Wasserdämpfen flüchtig seien, dürfte Derselbe zu viel bewiesen haben, da eben diese Dämpfe kein Ammonsulfat enthalten. Wenn man solche Stoffe im Condensationswasser findet, so liegt es näher, an die mechanische Kraft der Soffionen zu denken, welche durch die Bohrlöcher fegen und das Wasser gewöhnlich in feinster Zerstäubung zu Tage fördern. Nicht alle Soffionen enthalten Ammoniak; die unteren Soffionen von Travale z. B. führen nur Spuren davon, während die hundert Schritte oberhalb derselben gelegenen so viel Ammoniak fördern, dass sie auf Düngesalz ausgebeutet werden. Aber auch nicht alle Soffionen enthalten Borsäure. Schon die oberen Lagonen von Travale enthalten sehr wenig davon, die einzelnen zwischen 0,001 und 0,02 Proc. Namentlich die vereinzelten Soffionen, welche fern von einem der Eruptionscentren zu Tage treten, sind gewöhnlich frei von Borsäure.

Die Borstickstoff- und Schwefelbor-Theorie sei somit wohl nicht haltbar; die heutigen toscanischen Autoritäten Meneghini, Tassinari, Becchi u. A. führen auch ausdrücklich an, dass es nicht gerade nöthig sei, dass die Quelle des Dampfes und diejenige der Borsäure identisch sein müssen. Es könnten sehr wohl früher in der Tiefe durch vulkanische Thätigkeit, ähnlich wie auf der Insel Vulcano, Schichten von Borsäure- und Ammonsalzen abgesetzt worden sein, eine Thätigkeit, die vielleicht heute als solche noch fortdauert, vielleicht aber jetzt nur noch Dampf und Schwefelwasserstoff producirt, welche nunmehr die Borsäure und das Ammoniak zu Tage führen. Welche chemische Reaktionen dabei in der Tiefe stattfinden, werden wir wohl nie ergründen.

Um die Borsäure der Soffionen so viel als möglich zu gewinnen, lässt man die Dämpfe in sogenannten Lagonen gurgeln, deren Beschreibung die Lehr- und Handbücher der chemischen Technologie von Ph. Schwarzenberg, Fr. Knapp und R. Wagner geben. Was den schliesslichen Maximalgehalt der Lagonen an Borsäure anbetrifft, so analysirte der Verf. einige Wässer aus Lagoni di conserva. Er fand in denselben pro Liter:

	Gesammtrückstand Grm.	H_3BO_3 Grm.	$(NH_4)_2SO_4$ Grm.
Castelnuovo	8,565	4,154	1,695
Larderello	6,720	4,032	0,760
Logoni di Monterotondo:			
a) der höchst gelegene Lagone	2,005	1,100	0,253
b) der tiefst „ „	22,575	19,300	0,587

Dies sind Zahlen, welche bedeutende Differenzen betreffs des Reichthums an Borsäure unter den verschiedenen Etablissements vermuthen lassen.

Die Ursache der Erscheinung, dass das Lagonenwasser in einem und demselben Lagone sich nach einiger Zeit nicht mehr weiter anreichert, pflegt man gewöhnlich in der Temperatur, welche das Wasser in dem Lagone annimmt, zu suchen. Man glaubt, und bis zu einem gewissen Grade jedenfalls nicht mit Unrecht, dass, wenn das Wasser sich seinem Siedepunkt nähere, d. h. die Temperatur von etwa 70° C. überschritten habe, mit dem uncondensirten Dampf auch die Borsäure uncondensirt durchgehe. Der Verf.

konnte allerdings zu Travale wiederholt die Beobachtung machen, dass, je niedriger die Temperatur, desto mehr Borsäure absorbirt wird, und dass ca. 65° C. die günstigste Temperatur ist sowohl für die Absorption der Borsäure als für die der Ammonsalze, so weit sie sich aus Schwefelammonium bilden. Es scheint jedoch, dass ausser der Temperatur noch ein Agens vorhanden sein muss, welches die Absorption der Borsäure bedingt, resp. ausschliesst. So führten auch Versuche auf den Lagonen von Travale, eine grössere Absorption von Borsäure dadurch zu erzielen, dass man den Soffione durch ein grösseres, wagerecht im Lagone liegendes Rohr, in welches viele kleine Löcher gebohrt waren, ausströmen, oder dass man den Soffionendampf durch einen Koksthurm passiren liess, zu keinem nennenswerthen Resultat.

Um die Borsäure der Lagonenwässer zu gewinnen, muss man dasselbe abdampfen und auf den Sättigungspunkt (8 Proc.) bringen, damit sie beim Erkalten heraus krystallisire. Dies geschieht in langen Pfannen aus gewalztem Bleiblech (le caldaje), welche in langer Front und mehrere Glieder tief (gruppirt zu Fornelli) durch darunter circulirenden Soffionendampf geheizt werden. Die Pfannen sind eingedeckt. Der Dampf tritt gewöhnlich an einem der beiden Enden der Pfanne, seltener in der Mitte derselben, durch einen gemauerten Kanal oder Rohr ein und am entgegengesetzten Ende wieder aus. Die Pfannensysteme haben eine Neigung von 2 bis 3°; sie sind 80 bis 120 Meter lang, bei Larderel 1,64 Meter, bei Durval 3 Meter breit und 0,05 Meter tief. Der Rand ist 0,15 Meter hoch aufgebogen. Von 60 zu 60 Centim. sind auf der ganzen Länge der Pfannen querüber Erhöhungen von etwa 5 Centim. Höhe — durch Holzstäbe, die unter dem Bleiblech durchgeschoben sind, oder durch aufgelöthete Bleiblechstreifen gebildet — angebracht, welche entweder über die ganze Breite der Pfanne laufen oder abwechselnd links und rechts eine kleine Lücke an der Wand frei lassen. Im ersteren Falle macht das Wasser den geraden Weg und läuft über die Erhöhungen herab; bei der anderen Art ist es genöthigt, eine Serpentine zu beschreiben, also einen grösseren Weg zu machen. Die Larderel'schen Bleipfannen ruhen direct auf Latten aus Kastanienholz, diese auf Querschwellen. Unter diesen Traversen und den Unterlagslatten circulirt der Dampf, und das condensirte Wasser läuft am Boden in einem kleinen Kanal ab. Die Durval'schen Bleipfannen ruhen auf Eisenblechtafeln, und diese auf eisernen Querstäben, welche rechts und links in das Mauerwerk eingelassen sind und ihrerseits durch kleine Pfeiler aus quadratischen Backsteinen gestützt werden. Ob Holz oder Eisen und Backsteine das richtige Material ist, darüber ist man an Ort und Stelle nicht einig, da der Dampf das eine wie das andere Material nach einiger Zeit angreift. Die Pfannen sind in den Erdboden eingelassen, nachdem dieser zuvor mittelst Cement wasserdicht gemacht oder auch gepflastert wurde. Am unteren Ende der Pfannen befindet sich ein kleines Sammelbassin, in welchem die concentrirte Lösung (l'acqua cotta, gelbgefärbt) sich sammelt, und worin dieselbe auf ca. 15° B. gebracht wird, um sodann in die Krystallisationsgebäude geleitet oder gepumpt zu werden.

Auf dem langen Wege, bei der grossen Oberfläche, der geringen Höhe

des Wassers auf der Pfanne und einer Temperatur von 60 bis 90° C. concentrirt sich die so sehr verdünnte Borsäurelösung, welche das Lagonenwasser darstellt, sehr rasch. Auf einem Pfannensystem von etwa 100 Meter Länge verdampfen ca. 100,000 Liter in 24 Stunden. Auf seinem Wege setzt das Wasser den grössten Theil seines nicht unbedeutenden Gehaltes an Gyps ab, welcher sich stellenweise sehr fest an das Blei anlegt und von Zeit zu Zeit abgeklopft werden muss. Aus einer Lauge, die viel Magnesia enthält, kann ausserdem auf den Pfannen schon ein Theil der Hauptverunreinigung der rohen Borsäure — die $MgSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$ ein ziemlich schwer lösliches Salz — ausfallen. Die krystallisationsreife Lauge wird in Bottiche (1 Meter hoch und 0,75 breit), die innen *nicht* mit Blei bekleidet sind, vertheilt, worin sie 3 bis 5 Tage lang verweilt. Hierauf stösst man den Zapfen im Boden des Bottichs durch, lässt die Mutterlauge ablaufen, nimmt mit hölzernen Schaufeln die Borsäure aus den Bottichen, bringt sie in Körbe, lässt sie 24 Stunden lang abtropfen (an manchen Orten wird die Mutterlauge abgepresst) und bringt sie schliesslich in die Trockenhäuser, deren Boden auch mit Soffionendampf erwärmt wird. Nach 24 Stunden ist sie lufttrocken und zum Versandt nach den Magazinen geeignet. Die Mutterlauge [1]) wird wieder auf die Pfannen zurück gegeben, oder, wenn sie sehr viel fremde Salze enthält, in das Klärbassin oder in die Lagonen gegossen. An Orten wie Sasso und Castelnuovo, wo in den Bottichen statt Borsäure hier und da die schönsten Krystallisationen von dem oben erwähnten Doppelsulfat auftreten, macht man häufig kurzen Process und lässt die Mutterlauge in den Pavone oder sonst wohin laufen. Ein schwacher Punkt der heutigen Borsäure-Industrie sind namentlich diese Mutterlaugensalze, welche entweder vollständig in die rohe Borsäure wandern oder weggeworfen werden, statt dass man eine reinere Borsäure und nebenher allenfalls ein Düngesalz zu erzielen sucht. Dass dies möglich ist, haben Versuche zu Travale gelehrt. Allein es liegt den Producenten wenig daran, reinere Borsäure zu liefern, da die Nachfrage ohnedies viel grösser ist, als das Angebot. Durval's Borsäure geht contractlich an die Firma Mac Bean nach Livorno, wie die Larderel's ebendahin an die Firma Lloyd. Die Fabrik Clouet's, welche nur mit künstlichen Soffionen arbeitet, steht gegenwärtig still, da im Winter 1872—73 ihre Bohrlöcher fast plötzlich aufhörten, Wasser und Dampf zu fördern.

D. Gernez [2]) machte Mittheilungen über die Bildung des oktaëdrischen Borax. Der Borax bildet bekanntlich zwei verschiedene Hydrate, das eine mit 5 Molek. in Oktaëdern krystallisirend und das andere mit 10 Molek. in schiefen rhombischen Prismen krystallisirend. Wenn man Borax in Wasser löst und dabei seine Sättigungsgrenze etwas überschreitet,

---

1) Diese Mutterlaugen werden in dortiger Gegend als Mittel gegen die sehr häufige Krätze bei Menschen und Thieren mit ausgezeichnetem Erfolge allgemein angewendet.

2) D. Gernez, Compt. rend. LXXVIII p. 68; Monit. scient. 1874 p. 1011; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 9 p. 425; Chemic. News 1874 XXIX Nr. 744 p. 102; American Chemist 1874 IV Nr. 12 p. 474; Archiv der Pharmacie 1874 II p. 280; Polyt. Centralbl. 1874 p. 396; Chem. Centralbl. 1874 p. 228.

so bleibt die Lösung übersättigt und bewahrt ihren flüssigen Zustand bei gewöhnlicher Temperatur, sobald man sie in einem Glasgefässe so aufbewahrt, dass sie vor Staub- und Krystallfermenten geschützt ist. Berührt man sie mit einem Bruchstücke eines prismatischen Boraxkrystalles, so scheidet sich der Ueberschuss des gelösten Salzes sogleich in prismatischen Krystallen aus. Wenn die Lösung sehr concentrirt ist (1,5 Salz auf 2 Wasser bei 12 Proc. und unter völligem Abschluss von staubförmigem Borax aufbewahrt wird, so scheiden sich aus ihr allmälich oktaëdrische Krystalle aus, während die Lösung immer noch übersättigt bleibt und durch Berührung mit einem Boraxkrystall von 10HO prismatische Krystalle absondert. Die Bildung oktaëdrischer Krystalle, deren Menge von der Concentration der Flüssigkeit abhängt, erfolgt bei jeder Temperatur während der Abkühlung, selbst bei 8^0; auch ist es ganz gleichgültig, ob man die Lösungen vorher mehrere Stunden oder nur wenige Minuten gekocht hat. Lässt man solche Lösungen im Vacuum langsam verdunsten, so scheidet sich schliesslich alles Salz in Form oktaëdrischer Krystalle aus. Dasselbe Resultat tritt ein, wenn man Borax in der Kälte in reichlichen Mengen Wassers löst, so dass kein Krystallstückchen ungelöst bleibt, und dann bei einer Temperatur von $10-12^0$ im Vacuum langsam verdunsten lässt. Hieraus folgt, dass beide Formen des Borax bei niedrigerer Temperatur bestehen können.

C. Jehn[1]) fand, dass bei der Fällung von Alaunlösung mit Borax keine borsaure Thonerde niedergeschlagen wird, sondern reine Thonerde.

Gutzkow[2]) beschrieb die Gewinnung der Borsäure aus der Tiza (Natroborocalcit) in Nevada[3]). In einigen Gegenden von Nevada (Nordamerika), z. B. Churchil, Esmaralda etc. findet sich Natroborocalcit mit 42 Borsäure, 8 Natron, 13 Kalk und 37 Wasser. Derselbe wird mit Schwefelsäure zu einem steifen Breie in einer Bleipfanne eingedampft, die Masse herausgenommen, worauf sie alsbald hart wird, dann in einem stehenden gusseisernen Cylinder bis zur Rothgluth erhitzt und überhitzter Wasserdampf eingeleitet. Dieser nimmt die Borsäure mit fort und setzt sie in bleiausgekleideten Condensationskammern, welche noch mit einem mit Metallsieb versehenen Kanale in Verbindung stehen, als $B(OH)_3$ ab. Damit dieselbe schwefelsäurefrei erfolgt, bringt man oben in den stehenden Cylinder Koks, welche entweichende Schwefelsäure in schweflige Säure umwandeln.

Die Produktion an Boracit[4]) war in Stassfurt und Leopoldshall folgende:

---

1) C. Jehn, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 675; Archiv der Pharm. 1874 II p. 125.

2) Gutzkow, Proceed. of Californ. Acad. of Scienc. V p. 68; Berg- und hüttenm. Zeit. 1873 p. 459; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 10 p. 471; Polyt. Centralbl. 1874 p. 69; Chem. Centralbl. 1874 p. 66.

3) Vergl. die Arbeiten von G. Lunge über den nämlichen Gegenstand Jahresbericht 1866 p. 248; 1867 p. 250.

4) Vergl. Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1873 p. 165 und 166.

I. *In Stassfurt:*

	Ctr.	Thlr.
1864	97	776
1865	159	1387
1866	287	3070
1867	178	2670
1868	343	5738
1869	501	8675
1870	322	6011
1871	301	5619
1872	500	10,000
	2688	43,946

II. *In Leopoldshall:*

	Ctr.	Thlr.
1865	9	58
1867	24	252
1868	22	264
1869	34	408
1870	6	72
1871	14	168
1872	15	195
	124	1417

Alaun und andere Thonerdepräparate.

C. M. Kurtz[1]) (in Stuttgart) giebt eine eingehende Schilderung der Fabrikation von Alaun in Montioni[2]). Von Fabrikationsorten des in Italien fabricirten römischen oder kubischen Kali-Alaunes, welcher durch sein Freisein von Eisen und sonstige Eigenschaften so hoch geschätzt ist, liest und hört man gewöhnlich nur Tolfa und Pozzuoli nennen, obgleich an einem dritten Orte in Italien wohl der schönste römische Alaun fabricirt wird. Es ist dies Montioni bei Massa marittima in der Grossetanischen Maremma. Nachdem dort schon in wahrscheinlich viel früherer Zeit Alaun gewonnen war, wie aus der Menge der aufgehäuften ausgelaugten Rückstände (*spurghi*) und den ausgedehnten alten Tagebauen zu schliessen ist, wurde das Alaunwerk zur Zeit, als Napoleon I. König von Italien wurde, von dessen Schwester wieder gegründet, kam nach der Restauration an Toscana und dadurch an die jetzige italienische Regierung und steht jetzt unter der Direction des Chefs des Staatseisenwerkes Follonica, welches die Erze von Elba verschmilzt.

Montioni liegt in einem Einschnitt zwischen unbedeutenden Hügeln nahe am Meer, sehr einsam, umgeben von maremmanischem Urwald. Gearbeitet wird nur sieben Monate, wie fast überall in den Etablissements in der Maremma, da von Juni bis October wegen der hier sehr schlimmen Malaria es

1) C. M. Kurtz, Dingl. Journ. CCX p. 358; Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 p. 39; Polyt. Centralbl. 1874 p. 186.
2) Vergl. Jahresbericht 1868 p. 314.

Niemand aushalten würde, ohne sich das hartnäckige maremmanische Wechselfieber zu holen. Das Rohmaterial zur Darstellung des Alauns ist, wie auf le Tolfe, Alaunstein (Alunit); aber in Montioni ist der Alaunstein nicht durch Zersetzung trachytischer Gesteine entstanden, wie in le Tolfe, sondern aus einem Schiefer (*galestrò*) in Folge der Einwirkung von Schwefelsäure, die aus Schwefelwasserstoff sich bildete. Dass solche Schwefelwasserstoffexhalationen in vergangenen Zeiten hier stattfanden, lässt sich aus dem Vorhandensein eines alten Schwefelbades inmitten der Gruben schliessen.

In früheren Zeiten gewann man hier den Alaunstein durch Tagebaue; gegenwärtig wird er kunstgerecht bergmännisch abgebaut, und es sind gewaltig hohe Gallerien in die Alunithügel hinein gewühlt oder richtiger heraus geschossen worden; denn guter Alaunstein ist hart wie Quarz und ein zähes Gestein, so dass die Gallerien ohne alle Armirung stehen. Die Alunitmassen sind theilweise weiss, theilweise bandartig in allen möglichen Farben durch Eisen und Mangan gefärbt und vielfach von Quarzadern durchzogen.

Aber nicht die ganze sichtbare Alunitmasse ist wirklich guter, brauchbarer Alunitstein ($K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 2Al_2(OH)_6$) oder *Pietra buona*, welcher beim Rösten in wasserfreien Alaun und unlösliche Alaunerde (oder unlösliches sehr basisches Salz) zerfällt, sondern ein grosser Theil der alunitähnlichen Massen entbehrt der nöthigen Menge Kali oder Schwefelsäure, um nach dem Brennen Alaun zu geben, — sogenannte *Pietra falsa* oder *trista*, — so dass man genöthigt ist, den Gängen von gutem Alunit bergmännisch nachzugehen. Die *Pietra buona* hat eine Härte beinahe wie Quarz und ein specifisches Gewicht wie dichter Dolomit und unterscheidet sich nur durch diese Eigenschaften von der leichteren und weicheren *pietra falsa*; mit dem Auge ist für den Ungeübten absolut kein Unterschied wahrzunehmen. Die *Pietra falsa* geht durch den Einfluss von Luft und Wasser zu Tage allmälig in kaolinartige Massen über. Die Scheidung der guten Alunite von den sogenannten falschen ist die schwierigste Arbeit bei der ganzen Alaunfabrikation in Montioni.

Die Alunitbrocken werden, sowie sie aus der Grube kommen, zunächst in zwei Classen, gute und mittelmässige, sortirt, und die ganz schlechte *Pietra falsa* ausgelesen. Hierauf werden dieselben in Oefen, ähnlich unseren periodischen Kalköfen, deren immer mehrere neben einander stehen, und wovon je zwei immer eine Mauer gemeinsam haben, gebrannt oder geröstet. Als Feuerung dient Reisig oder sonstiges wenig Werth habendes Holz. Der Feuerungsraum ist circa $1^1/_2$ Meter hoch, und der Alunit wird circa 1 Meter hoch aufgewölbt. Das Brennen dauert wenige Stunden, im Maximum zehn; man sieht die Röstung als beendigt an, wenn saure Dämpfe sich zu zeigen beginnen. Der Alunit verliert dabei sein Wasser, und die überschüssige Thonerde trennt sich von dem wasserfreien Alaun und wird unlöslich. Ist der geröstete Alunit erkaltet, so stürzt man ihn circa $^1/_2$ Meter hoch auf lange, nach der Mitte sich vertiefende gepflasterte Fluren, welche längs den Oefen stehen, und liest nicht ganz gebrannte oder sonst verdächtige Stücke aus. Auf diesen Fluren bleibt der geröstete Stein bis zu 40 Tagen liegen und wird, wenn es nicht regnet, täglich mehre Mal mit Wasser übergossen,

wodurch er mürbe wird und zerfällt. Dabei wird er möglichst umgearbeitet und umgestochen. Hat die ganze Masse dieses Stadium erreicht, so bringt man sie in den Extractionskessel, um den Alaun auszuziehen. Diese Kessel sind glockenförmig, mindestens 3 Meter tief und oben 2 Meter breit. Der tiefste Theil des Kessels, welcher vom Feuer getroffen wird, ist von Gusseisen. Der grössere obere Theil ist aus Backsteinen mit Kalk und Pozzolane gemauert. Solcher Kessel sind in Montioni zwei, welche abwechselnd arbeiten. Geheizt wird mit Reisig. Der Kessel wird zunächst bis $^1/_2$ Meter unter dem Rande mit Wasser oder Mutterlauge angefüllt und dann zum Sieden erhitzt, worauf man immer je circa 700 Kilo des gebrannten Alunits auf einmal einträgt. Wenn Alunit eingetragen ist, lässt man die Temperatur nicht mehr über 70° C. steigen, weil die Krystallisationen sonst unschön werden sollen. Während des Extrahirens wird der Inhalt des Kessels vermittelst einer kolossalen Schaufel (*cucchiajo*) durchgearbeitet, und der ungelöste Schlamm möglichst ausgeschöpft. Das Stielende der Schaufel handhabt ein Mann, während das Schaufelende mit einer Kette über einer Rolle mit einem Haspel (*arganetto*) in Verbindung steht, welchen ein zweiter Mann mit den Füssen in Bewegung setzt und so die Schaufel hebt und senkt. Der ausgeschöpfte unlösliche Rückstand und Schlamm wird auf eine nebenstehende schiefe Fläche geworfen, von welcher die Lauge in den Kessel zurück abtropft. Diese Kessel und diese Schaufeln machen einen etwas schwerfälligen Eindruck. Mit dem Eintragen des gerösteten und zerfallenen Alunits wird fortgefahren, bis dem Arbeiter eine heraus genommene Probe genügend zu krystallisiren scheint; Aräometer werden nicht gebraucht. Hierauf wird die Lauge durch ein ziemlich unten in der Kesselwand angebrachtes Loch vermittelst Röhren und Hähne in die Krystallisirgefässe (*cassoni*) abgelassen.

Diese Kästen sind 2 Meter breit, lang und tief, von Eichenholz, mit Theer und Werg gedichtet, und durch Balken und Keile zusammengehalten. In ihnen steht die Lauge zwei Wochen lang zum Krystallisiren; der noch in der Lauge befindliche Schlamm (*spurgo*) setzt sich zu Boden, und am oberen Theil der Kastenwände und an den eingehängten Stäben und Schnüren krystallisirt ein schöner farbloser Alaun in grossen Octaedern, die Ecken durch den Würfel abgestumpft, die Octaederfläche glatt, die Würfelfläche angefressen. Die Mutterlauge wird in die Kessel zurück gepumpt, und ebenso wird der Bodensatz, der von kleinen, aber oft vollkommen ausgebildeten, weisslich oder röthlich trüben Krystallen erfüllt ist, in die Kessel zurück gegeben. Die Krystalle werden abgeklopft und mit Wasser abgewaschen und getrocknet, worauf sie ins Magazin wandern. Die Ausbeute beträgt nur 14 bis 15 Proc. des angewendeten Alaunsteines. Producirt wurden im Winter 1872 bis 1873 nur 96,000 Kilo, eine Quantität, die, wäre die Alaunhütte in Privathänden, voraussichtlich anders ausfallen würde.

Wie schon oben erwähnt, finden sich in Montioni grosse Massen ausgelaugten gebrannten Alunits aus vergessenen Zeiten. Diese Rückstände bilden eine ausgezeichnete Pozzolane und werden zu diesem Zweck abgebaut. Um als solche benutzbar zu sein, müssen der gewöhnlichen Annahme nach, die Rückstände ein paar Jahrhunderte alt sein.

Fr. Stolba[1]) untersuchte den Aluminit von Kuchelbad. Dieses für Kuchelbad neue und interessante Vorkommen eines sehr schönen Aluminites bezieht sich auf die Klüfte jenes Kalksteines, der von dem Pächter Dvořák ausgebeutet wird. Indem Verf. bezüglich der geologischen Verhältnisse darauf hinweist, dass Krejci seiner Zeit darüber ausführlich Mittheilung machen wird, bemerkt er, dass der Aluminit in einem lockeren Conglomerate von verschiedenen Gesteintrümmern, Limonit und Gyps eingebettet erscheint und daselbst in ziemlich reichlichen Mengen vorzukommen scheint. Der Aluminit von Kuchelbad kommt in rundlichen und nierenförmigen Stücken vor, von denen die grössten noch nicht Faustgrösse erreichen. Er ist von blendend weisser Farbe, an manchen Stellen von feinen Aederchen von Limonit durchsetzt und sehr weich, so dass er sich mit dem Nagel ritzen und leicht schneiden lässt. Er ist nur schwer pulverisirbar, da die Theilchen beim Zerreiben gleichsam zusammenkleben. Unter dem Mikroskope zeigt er sich durchaus aus feinen Prismen bestehend, welche monoklinisch zu sein scheinen. Pulverisirt wird er von den Säuren vollständig gelöst, auch die Essigsäure nimmt ihn vollständig auf. Ebenso leicht nimmt ihn die Kalilauge beim Erwärmen auf und scheidet sich, falls selbe concentrirt war, beim Erkalten eine Krystallisation von schwefelsaurem Kali aus, welche sich beim Verdünnen mit Wasser wieder löst, indem dasselbe in verdünnter Kalilauge löslich ist. Bei anhaltendem Glühen des pulverisirten Minerales in einem Platintiegel mittelst einer guten Gaslampe verlor es ausser sämmtlichem Wasser nur einen Theil seiner Schwefelsäure, selbst als das Glühen 12 Stunden fortgesetzt wurde; nachdem das Gewicht bei vierstündigem Glühen constant geblieben, entsprach der Rückstand der Zusammensetzung $SO_4(AlO)_4$.

Der geglühte Rückstand war pulverförmig und blendend weiss. Die chemische Analyse führte auf die alte Formel $SO_4(AlO)_2 + 9H_2O$ und ergab:

Thonerde . . .	30,56
Schwefelsäure . .	23,59
Wasser	45,85
Eisenoxyd . . .	Spur
Summa	100,00

und stimmt demnach diese Analyse zu den bekannten Analysen neuerer Proben anderer Vorkommnisse sehr gut. Verf. hebt ausdrücklich hervor, dass die analysirte Probe keine wägbaren Mengen von Kalk, Magnesia und Phosphorsäure enthielt. Was die Frage nach der Entstehung dieses Aluminites anbelangt, so giebt das gleichzeitige Vorkommen desselben mit Gyps und Limonit Winke zur wahrscheinlichen Beantwortung dieser Frage. Verf. glaubt, dass es der Pyrit war, der bei Gegenwart eines thonerdehaltigen Minerales verwitternd Anlass gab zur Bildung von schwefelsaurem Eisenoxyde und

1) Fr. Stolba, Sitzungsberichte der k. böhm. Gesellschaft der Wissensch. 1874; Chem. Centralbl. 1874 p. 135.

Oxydul und von schwefelsaurer Thonerde, welche durch gelösten kohlensauren Kalk zersetzt wurden, wobei Gyps, Limonit und unlöslicher Aluminit entstand. Verf. stellt dermalen Versuche an zur künstlichen Darstellung von Aluminit auf einem ähnlichen Wege. Bezüglich der Methode der Analyse sei noch bemerkt, dass die Thonerde als Rückstand bestimmt wurde, welchen eine Probe des Minerales beim Weissglühen im Koksfeuer liess. Die Schwefelsäure wurde direct bestimmt, das Wasser als Deficit berechnet. Bei anhaltendem Glühen über der Gaslampe blieb ein Rückstand von 42,36 Proc., woraus sich für diesen obige Zusammensetzung von $SO_4(AlO)_4$ berechnet, indem die Formel darin 27,27 Proc. Schwefelsäure verlangt und 27,85 Proc. darin gefunden wurden.

Nach einer Notiz von Frantz[1]) wird der Bauxit aus Krain (der sogenannte Wocheinit)[2]) der Papiermasse in grosser Menge als Füllstoff einverleibt.

Bemerkenswerthe Notizen über die Fabrikation des Alauns aus den bei dem Entphosphorn der Eisenerze entstehenden Produkten[3]) in der Fabrik von C. Rademacher und Comp. in Prag finden sich in Alex. Bauer's Berichte über die chemischen Produkte auf der Wiener Weltausstellung.[4])

Nach Friedel[5]) bildet sich Fluoraluminium, wenn man schwefelsaure Thonerde bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen mit Fluorcalcium digerirt. Künstlichen Kryolith stellt man nach einem der *Société anonyme d'Aluminium*[6]) in Frankreich patentirten Verfahren in der Weise dar, dass man 5procentige Flusssäure mit reiner Thonerde halb sättigt und dann Chlornatrium in solcher Menge zusetzt, dass auf 1 Molekül Thonerde 6 Moleküle Chlornatrium kommen. Es fällt sofort Kryolith nieder. Eben so lässt sich auch die entsprechende Kaliverbindung darstellen.

E. Büchner[7]) (in Tübingen) fand in Natrium-Aluminat des Handels (aus List bei Hannover bezogen):

Kieselerde . .	10,56
Thonerde . .	25,40
Natron . . .	41,05
Kohlensäure . .	15,45
Wasser . . .	8,02
	100,48

1) Frantz, Oberschles. Zeitschrift 1874 Nr. 6; Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 p. 80; Polyt. Centralbl. 1874 p. 464.
2) Jahresbericht 1865 p. 324; 1866 p. 252; 1867 p. 267; 1872 p. 319.
3) Diesen Jahresbericht p. 390.
4) Vergl. Dingl. Journ. CCXII p. 485.
5) Friedel, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 6 p. 242.
6) Bullet. de la soc. chim. 1873 XX Nr. 6 et 7 p. 330; Dingl. Journ. CCXI p. 324.
7) E. Büchner, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 990.

Ultramarin.

G. Scheffer[1]) lieferte Beiträge zur Kenntniss des Ultramarins. Bei unterdrückter Ultramarinbildung gelingt es, einen gelben Körper zu erhalten, der beim weiteren Fortschreiten der Operation in einen rothen und sodann in einen blauen, das verlangte Ultramarin, übergeht. Die Farbe geht vom rein Gelben allmälig ins Röthlichgelbe durch Roth in's Violette über, von diesem plötzlicher in das Blau, so dass man im Violetten oft wohl ausgebildete Körner von Blau findet. Folgende Analysen veranschaulichen die Zusammensetzung:

		I.	II.	III.	IV.
Das rohe Produkt enthält:	Na_2SO_4	28,83	24,50	17,95	19,32
Das ausgewaschene enthält:	SiO_2	49,55	46,35	49,38	50,64
	Na	8,97	9,93	11,90	12,00
	Al_2O_3	22,13	23,30	20,35	20,95
	St	13,22	13,96	14,02	13,46
	Sβ	12,27	12,15	12,00	11,05

I. ist Gelb, II. Roth, III. und IV. Blau.

Bei den vorstehenden Analysen versäumte der Verf., die chemisch gebundene von der mechanisch eingemengten Kieselsäure, Sand und unzersetztem Thon zu trennen, was er in späteren Analysen stets gethan, und welche letztere Substanzen sich im Durchschnitt auf 10 Proc. stellen. Unter St versteht der Verf. die durch Schmelzen der Verbindung mit Salpeter und Kalihydrat erhaltene totale Quantität, unter Sβ die durch Zersetzen der Substanz mittelst Salzsäure im elementaren Zustande zurückbleibende Menge des Schwefels. Gelbes und rothes Ultramarin, wenn man die fraglichen Substanzen so nennen darf, enthalten keine Spur freien Schwefels, wohl aber blaues, welches entweder durch Schwefelkohlenstoff oder durch Rösten davon befreit wurde. Auffallend ist hierbei die Differenz im Natriumgehalte bei im Uebrigen fast gleicher Zusammensetzung. Vorliegende Körper wurden aus verschiedenen, wenn auch ähnlichen Mischungen gewonnen. Unwesentliche Bestandtheile, wie Kalk, Eisen, Kali, sind in der Analyse subtrahirt; sie betragen nie über 0,2 Proc., mit Ausnahme des Eisenoxydes, welches von 0,18 bis 1,90 Proc. schwankte, ohne die Farbe anscheinend zu alteriren. Durch weiter fortgesetzte Untersuchungen hofft der Verf. zur Berechnung einer Formel gelangen zu können.

E. Büchner[2]) in Tübingen bringt Mittheilungen über Ultramarin. Unger's Behauptung, dass im Ultramarin Stickstoff enthalten sei, wurde durch Versuche von Morgan[3]) widerlegt. Da aber Unger bei seinen

---

1) G. Scheffer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1873 p. 1450; Dingl. Journ. CCXI p. 136; Polyt. Centralbl. 1874 p. 142; Chem. Centralbl. 1874 p. 416; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 6 p. 280; Americ. Chemist 1874 IV Nr. 11 p. 430.

2) E. Büchner, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 989; Polyt. Centralbl. 1874 p. 986; Chem. Centralbl. 1874 p. 564; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 11 p. 52.

3) Jahresbericht 1873 p. 391.

Versuchen zum Blaubrennen des grünen Ultramarins Salmiak anwendete, so lag es wohl sehr nahe, das Bedingniss der blauen Farbe dem Stickstoff zuzuschreiben. Der Verf. hat nun die Versuche genau nach Unger's Angabe wiederholt und ein Ultramarin erhalten, in welchem er jedoch keinen Stickstoff auffinden konnte. Was die Blaufärbung des grünen Ultramarins mittelst Salmiak betrifft, so hat Gentele bereits darauf hingewiesen, und vorgeschlagen, Salmiak anstatt Schwefel anzuwenden, da ein Ueberschuss davon nicht schaden könne, was aber beim Schwefel der Fall sei. Die Blaufärbung mittelst dieser Substanzen führt Gentele darauf zurück, dass dem grünen Ultramarin eine gewisse Menge von Natrium als Chlor-, resp. Schwefelnatrium entzogen werde, wodurch dann die blaue Färbung entstehe, und es scheint dies auch in der That der Fall zu sein. In Unger's Formel für Ultramarin erscheint Natrium nicht als Bestandtheil desselben; der Verf. hat aber in seinem Ultramarin immer einen bedeutenden Natrongehalt gefunden.

Da früher einmal die Behauptung aufgestellt wurde, dass man auch ohne Kieselsäure Ultramarin darstellen könne, so suchte der Verf. hierüber Gewissheit zu erhalten. Da ihm nun Natron und Thonerde als für die Ultramarin-Bildung unbedingt nothwendige Basen erscheinen, so bediente er sich zu den Versuchen des Natriumaluminats, welches er aus der Fabrik von de Haën in List bei Hannover bezogen hatte. Er stellte sich zwei Mischungen nach folgenden Formeln dar:

$$\alpha)\ Al_2Na_6O_6 + 6\,S + 3\,C$$
$$\beta)\ Al_2Na_6O_6 + 2\,SiO_2 + 6\,S + 3\,C$$

Es ergab sich, dass nur die Mischung (β) blauen Ultramarin lieferte und dass mithin Kieselsäure zur Erzeugung von Ultramarinblau erforderlich sei.

B. Unger[1]) (in Hannover) hat umfangreiche Arbeiten über Ultramarin, dessen Zusammensetzung, dessen Bildungsweise und Färbung veröffentlicht. Wir begnügen uns auf die Abhandlung selbst zu verweisen, in welcher der Verf. seine frühere Angabe[2]), das Ultramarin enthielt Stickstoff und kein Natrium, als irrig zurücknimmt.

Guignet[3]) bemerkt, dass die von Scheffer herrührende Angabe, dass das Ultramarin freien Schwefel enthalte, eine Beobachtung sei, die er schon vor 15 Jahren gemacht habe.

Literatur.

1) H. Vogelsang, Ueber die natürlichen Ultramarin-Verbindungen. Mit 3 Taf. in Farbendr. Bonn, 1874. Cohen u. S.

In der vorliegenden Arbeit über die natürlichen Ultramarinverbindungen liefert der (inzwischen leider verstorbene) Verf. den Nachweis, dass eben so wenig wie

1) B. Unger, Dingl. Journ. CCXII p. 225 u. 301; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 4 et 5 p. 230.

2) Jahresbericht 1872 p. 309; 1873 p. 391.

3) Guignet, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 10 p. 438.

für die Mineralien Skolopsit und Ittnerit auch für den Lasurstein die Selbständigkeit einer Mineralspecies aufrecht erhalten werden kann. Im Laufe seiner Untersuchung bespricht der Verf. die so oft schon ventilirte Frage über die Ursache der Blaufärbung des Ultramarins, so dass die Abhandlung, die durch drei Tafeln in Farbendruck illustrirt ist, nicht nur für den Mineralogen, sondern auch für den technischen Chemiker von Wichtigkeit ist und Interesse darbietet. R. W.

Preisfrage.

Der Verein deutscher Ultramarinfabrikanten hat in seiner Jahresversammlung im Frühjahre dieses Jahres beschlossen, einen Preis von 1000 Reichsmark für die beste wissenschaftliche und experimentelle Arbeit über die chemische Constitution der Ultramarinverbindungen, insbesondere über die Bindungsweise des Schwefels in denselben, auf den 1. Januar 1876 auszuschreiben.

Indem der Unterzeichnete im Namen und Auftrag des Vereins zur Preisbewerbung auffordert, theilt derselbe weiter mit, dass die Hrn. Professoren: A. W. Hofmann in Berlin, Aug. Kekulé in Bonn und Rud. Wagner in Würzburg sich bereit erklärt haben, die eingehenden Arbeiten als Preisrichter zu beurtheilen. Dieselben werden das Verfahren zur Beurtheilung unter sich vereinbaren, und nach freiem Ermessen entscheiden, ob und welcher Arbeit der Preis zuerkannt werden soll. Die Auszahlung erfolgt danach durch den Vorsitzenden des Vereins deutscher Ultramarinfabrikanten.

Die Arbeiten können nach Belieben der Verfasser mit Namen oder mit Chiffre versehen und zwar spätestens am letzten December 1875 an einen der Herren Preisrichter eingereicht werden. Den Verfassern bleibt das Recht zur Veröffentlichung ihrer Arbeiten, ausserdem steht es aber auch dem Verein frei, die zur Preisbewerbung eingereichten Arbeiten auf seine Kosten in Druck erscheinen zu lassen, unter namentlicher Anführung des Verfassers.

Der Unterzeichnete ist zur Besorgung von Material zur Untersuchung, sowie zu jeder gewünscht werdenden Auskunft bereit.

Marienberg b. Bensheim, Grossh. Hessen, im September 1874.

Der Vorsitzende des Vereins deutscher Ultramarinfabrikanten.

Dr. Reinhold Hoffmann.

Eisenpräparate.

Crolas[1]) giebt einige Notizen über die Darstellung reinen Eisens durch Reduktion mittelst Wasserstoffes[2]). Da weder das Eisenoxyd, welches man zur Reduktion verwendet, noch die Materialien der Wasserstoffbereitung in der Regel völlig rein sind, so erhält man leicht ein mit Schwefelarsen etc. verunreinigtes Eisen. Verf. empfiehlt zur Reinigung des Wasserstoffes das von Dumas und Boussingault angegebene Verfahren, und zur Darstellung des Eisenoxydes benutzt er nicht das Eisensulphat, welches stets ein mit Sulphat verunreinigtes Oxyd giebt, sondern das Chlorür. Man versetzt die Lösung des letzteren mit Chlorbarium, um darin enthaltenes Sulphat zu beseitigen, concentrirt durch Abdampfen und lässt das Chlorür auskrystallisiren, um es von dem überschüssigen Chlorbarium zu befreien. Die Krystalle werden dann wieder in destillirtem Wasser gelöst,

---

1) Crolas, Compt. rend. LXXVIII p. 977; Chem. Centralbl. 1874 p. 308.
2) Vergl. E. Schering, Jahresbericht 1871 p. 352.

mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und geglüht. Unter Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregeln erhält man chemisch reines Eisen.

Seyboth[1]) erhält Eisenvitriol als Nebenprodukt bei der Darstellung der Kohlensäure als Motor aus Eisenspath und verdünnter Schwefelsäure.

T. L. Phipson[2]) beschreibt das von ihm dargestellte Eisensesquisulfuret Fe_2S_3, das er erhält, indem er zu Eisenchlorid Schwefelammon setzt, zu dem vorher eine kleine Menge Chlorkalk gefügt wurde, oder, indem man zu einem Eisenoxydsalz, das freies Chlor oder Chlorkalk enthält, Schwefelammon setzt. Es hat die Formel $2\,Fe_2S_3 + 3\,H_2O$, ist dunkelgrün und löst sich in Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung zu Eisenchlorid.

Manganpräparate.

Tessié du Motay[3]) macht Mittheilungen über die Fabrikation der Permanganate. Bei diesem Verfahren handelt es sich besonders um Ersparung an Natron oder Kali. Zunächst wird mangansaurer Baryt dargestellt, entweder durch Präcipitiren wässeriger Lösungen des mangansauren Natrons oder Kalis mit Aetzbaryt, wobei ersterer unlöslich herausfällt, oder auch direct durch Behandeln von Braunstein mit Barythydrat in dunkler Rothglut bei Gegenwart eines Luftstromes. Zur Ueberführung des mangansauren Baryts in übermangansauren kann man entweder einen Strom Kohlensäure oder Schwefelsäure anwenden; es entsteht schwefelsaurer Baryt und Uebermangansäure, welch' letztere an Kalk oder Magnesia gebunden werden kann.

Veranlasst durch eine Notiz von Terreil, dass das übermangansaure Kali nicht existire, sondern dass diese Verbindung vielmehr Bimanganat, analog dem Bichromat sei, bemerkt T. L. Phipson[4]) dass er bereits 1860[5]) die Nichtexistenz der Uebermangansäure nachgewiesen zu haben glaube[6]).

(Ueber Mangan- oder Barytgrün siehe Seite 449.)

---

1) Seyboth, Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. Braunschweig 1874. Bd. II p. 57.

2) T. L. Phipson, Chemic. News 1874 XXX Nr. 773 p. 139; Chem. Centralbl. 1874 p. 642.

3) Tessié du Motay, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI p. 46; Dingl. Journ. CCXI p. 402.

4) T. L. Phipson, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 11 p. 485.

5) Vergl. Jahresbericht 1860 p. 258.

6) Phipson hat, wie es scheint, übersehen, dass seine Angaben von Machuca (Jahresbericht 1860 p. 259) und A. Aschoff (Jahresbericht 1860 p. 259) längst als unhaltbar hingestellt worden sind.

Bleipräparate.

Ueber den Grund des Gelbwerdens der Bleiweiss-Oelanstriche hat Hampe[1]) Versuche angestellt, indem verschiedene fremde Bleie gleichzeitig mit Harzblei und wismuthreichen Legirungen unter ganz gleichen Umständen in Bleiweiss verwandelt, und die daraus erhaltenen Bleiweisssorten auf ihre Eigenschaften und Zusammensetzung untersucht wurden. Von allen so erhaltenen Bleiweissen wurden nämlich Proben mit bestem Firniss in dem gleichen Verhältniss (4 : 1) verrieben und zu Anstrichen auf Glas und Holz benutzt. Diese bewahrte man vor Staub und Licht geschützt auf. Schon nach 4 Monaten hatten sämmtliche Anstriche einen gelblichen Stich angenommen, diejenigen aus den Wismuthlegirungen, dem Harzblei und dem Tarnowitzer Blei am wenigsten. Nach weiteren 3 Monaten war der gelbe Farbeton erheblich stärker geworden; aber es zeigte sich keinerlei Regelmässigkeit in der Stufenfolge dieses Tons, verglichen mit der früheren, so zwar, dass jetzt manche Anstriche stärker gefärbt erschienen, als solche, die 3 Monate früher dunkler gefärbt waren, als sie. Eben so waren bei manchen Sorten die zweiten Produkte weniger gefärbt, als die ersten. Auch wich das Ansehen der Anstriche auf Glas von demjenigen der Anstriche auf Holz ab. Ein vorzugsweise starkes Vergelben der Anstriche aus Harzbleiweiss oder wismuthhaltigem Bleiweiss war indessen auch jetzt durchaus nicht wahrnehmbar. Durch diese Ergebnisse dürfte dargethan sein, dass weder die in kleinen Mengen beigemischten fremden Metalle (Kupfer, Antimon, Silber, Cadmium, Zink, Eisen, Nickel), noch grössere Gehalte an Wismuth im Bleie, obwohl dieselben in das Bleiweiss eingehen, zu dem Gelbwerden seiner Anstriche etwas beitragen. Sie stehen hierzu in keinerlei Beziehung, sondern das Vergelben erfolgt nur, wie es seit langer Zeit angenommen wurde, durch Verharzung des Firnisses, wenn hierbei das Licht ausgeschlossen ist. Schon Lüdersdorf[2]) giebt an, ein Gelbwerden trete nie ein, wenn statt des Leinöls eine Lösung von Sandarak in Terpentinöl und Weingeist verwendet werde. Für die organische Natur des Farbstoffes spricht auch das Verschwinden desselben im Lichte. Sämmtliche gelb gewordene Anstriche hatten, nachdem sie 24 Stunden lang dem Sonnenlichte ausgesetzt waren, ihre ursprüngliche Weisse wieder erlangt. (So verhält sich aber auch ein durch Schwefelwasserstoff gebräunter Anstrich von Bleiweiss.) Dagegen trägt Bleioxydhydrat, wenn es über ein gewisses Verhältniss hinaus im Bleiweiss enthalten ist, viel zum Gelbwerden der Oelanstriche bei. Bereits Grüneberg[3]) hat darauf aufmerksam gemacht. Nach Hampe's Versuchen gab reines Bleioxydhydrat mit Leinölfirniss einen gut deckenden Anstrich, der aber, im Dunkeln aufbewahrt, bereits nach 24 Stunden citronengelb erschien.

---

1) Hampe, Zeitschrift für das Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1873 p. 200; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 183; Polyt. Centralbl. 1874 p. 925.
2) Journ. für prakt. Chemie VI p. 321.
3) Jahresbericht 1860 p. 268.

Es wird also der Grad des Vergelbens abhängen von der Natur des Firnisses und der Basicität des Bleiweisses, keineswegs aber von den geringen Mengen fremder, dem Blei beigemischter Stoffe. Diese sind daran eben so wenig Schuld, wie an der zuweilen auftretenden Rosafärbung des Bleiweisses, welche man dem Kupfer, dem Silber, selbst dem Eisen zur Last gelegt hatte, bis A. Bannow und G. Krämer[1]) zeigten, dass nicht diese Metalle, sondern ein schlecht geleiteter Gährprocess, bei welchem es an genügendem Luftzutritt mangelt, die Bildung von Bleisuboxyd veranlasst, welches dem Bleiweiss eine rothe Färbung ertheilt.

Die Ursache der mitunter vorkommenden röthlichen Färbung des Bleiweiss[2]) ist verschieden gedeutet worden. Baker wollte gefunden haben, dass sie von einem Gehalt an Silber herrühre. Dagegen kamen A. Bannow und G. Krämer[3]), sowie Lorscheid[4]) zu dem Schlusse, dass der färbende Körper eine ähnliche Verbindung von Bleisuboxyd mit Bleioxyd sei wie die aus Oxyd und Superoxyd bestehende Mennige und dass seine Entstehung auf einem mangelhaften Fabrikationsprocess (nach Lorscheid auf Mangel an Kohlensäure) beruhe. G. C. Wittstein theilt nun mit, dass ihm eine Probe Bleiweiss[5]) zur Untersuchung gebracht worden sei, welches im Grossen bezogen war und nicht die dem untadeligen Präparat eigene rein weisse Farbe, sondern einen Stich in's Grauröthliche besass. Dasselbe löste sich in 20procentiger Essigsäure unter gelinder Erwärmung bis auf einen Rückstand von 2,25 Proc. auf. Der letztere bestand aus Kieselerde, schwefelsaurem Bleioxyd und Eisenoxyd; es muss demnach letzteres für die Ursache des nicht ganz weissen Aussehens erklärt werden.

E. Milner[6]) nahm (in England) ein Patent auf die Darstellung von Bleiweiss. Mennige wird für mehrere Stunden mit einer Kochsalzlösung umgerührt. Es entsteht eine suspendirt bleibende flockige Verbindung von Bleioxydhydrat und Chlorblei, die durch Einleiten von Kohlensäure bis zur Neutralisation der Flüssigkeit in Bleicarbonat übergeführt wird. Als vortheilhafte Mischverhältnisse werden 30—40 Theile Wasser und 1 Theil Salz auf 10 Theile Mennige angegeben. Ein neues Verfahren bei der Bleiweissfabrikation liess sich W. Marriott[7]) (in Huddersfield) in England patentiren. Zu feinem Pulver reducirtes Blei wird in Kammern auf bekannte Weise mit Kohlensäure und Essigsäuredämpfen behandelt. Die Specialität des Verfahrens ist die Reduktion des Metalles zu Pulver, und diese wird durch Einleiten hoch erhitzten Wasserdampfes in das geschmolzene Metall bewerkstelligt; das Blei wird zu einem feinen Mehle zerstäubt.

---

1) Jahresbericht 1872 p. 340.
2) Jahresbericht 1864 p. 136; 1865 p. 278; 1869 p. 303.
3) Jahresbericht 1872 p. 340.
4) Jahresbericht 1873 p. 401.
5) G. C. Wittstein, Dingl. Journ. CCXII p. 223; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII 4 et 5 p. 230; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 239; Polyt. Centralbl. 1874 p. 792; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 246.
6) E. Milner, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1873 p. 1553.
7) W. Marriott, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1030; Polyt. Centralbl. 1874 p. 985.

W. Thompson[1]) erhielt Verbesserungen in der Fabrikation von Bleiweiss patentirt, die sich auf die Herstellung des fein zertheilten metallischen Bleies beziehen.

Chrompräparate.

Alex. Gow[2]) nahm (in England) ein Patent auf Verbesserungen in der Darstellung von Kaliumbichromat. Dieselben bestehen darin, a) dass man kohlensauren Kalk statt Aetzkalk; b) ein Doppelsalz von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron; c) eine Verbindung von schwefelsaurem Kali mit schwefelsaurem Natron und kohlensaurem Baryt (unklar! d. Redact.) anwendet. Stevenson und Carlisle[3]) geben eine Schilderung der Fabrikation von Alkalibichromat, die absolut nichts neues enthält.

Ueber das Chromsuperoxyd geben Notizen E. Hintz[4]) und H. Schiff[5]).

G. Köthe[6]) führte (im Birnbaum'schen Laboratorium in Carlsruhe) eine Untersuchung über Plessy's Chromgrün[7]) aus. Im Jahre 1873 hatte der polytechnische Verein in Carlsruhe aus dem Gebiete der chemischen Technologie folgende Preisaufgabe gestellt: „Die Vorschrift, welche Mathieu-Plessy zur Erzeugung einer grünen Chromfarbe giebt, ist unklar. Seine Angaben sind zu präcisiren und es ist festzustellen, ob aus den von ihm benützten Rohmaterialien eine grüne Farbe von einfacher, vielleicht durch eine chemische Formel ausdrückbarer Zusammensetzung zu erhalten ist.“ Die folgenden Versuche wurden angestellt, um diese Aufgabe zu lösen. Plessy's Vorschrift lautet: Man löse in 10 Kilogrm. siedenden Wassers 1 Kilogrm. saures chromsaures Kali auf, füge 3 Liter Calciumphosphat und darauf 0,25 Kilogrm. Zucker zu. Es entsteht eine lebhafte Gasentwickelung nach einiger Zeit, welche man durch Uebergiessen des Schaumes mit Wasser mässigt. Nach Verlauf von 24 Stunden hat sich der grüne Farbstoff abgesetzt, der durch Decantiren und Auswaschen gereinigt wird etc.“ Diese Angabe ist deshalb unklar, weil Plessy nicht sagt, was er als Calciumphosphat bezeichnet. Man kann darunter eine ge-

---

1) W. Thompson, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 747 p. 134.
2) Alex. Gow, Chemic. News 1874 XXXIX Nr. 756 p. 231.
3) Stevenson und Carlisle, Monit. des Produits chimiques 1874 III Nr. 17; American Chemist 1874 IV Nr. 8 p. 316.
4) E. Hintz, Annal. der Chemie u. Pharm. CLXIX p. 367; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 4 p. 180.
5) H. Schiff, Annal. der Chemie u. Pharm. CLXXI p. 116; Chem. Centralbl. 1874 p. 84.
6) G. Köthe, Dingl. Journ. CCXIV p. 59; Chem. Centralbl. 1874 p. 738.
7) Vergl. Jahresbericht 1862 p. 336 u. 337; 1863 p. 375; siehe auch Schnitzer's Vorschrift zur Darstellung von Chromgrün, Jahresbericht 1863 p. 375.

sättigte Lösung von dem in Wasser allein löslichen saurem Calciumphosphat verstehen. Ein unter dieser Voraussetzung ausgeführter Versuch, bei dem eine aus gutem Superphosphat mit kaltem Wasser hergestellte gesättigte Lösung benützt wurde, führte zu keinem günstigen Resultate. Es entstand dabei ein schmutzig olivengrüner Schlamm, der ausser Chromphosphat auch Calciumphosphat und die braune Verbindung von Chromoxyd und Chromsäure enthielt. Durch Digeriren dieses Niederschlages mit Phosphorsäure wurde derselbe schöner grün gefärbt, während Chromsäure frei wurde. Aus dieser Beobachtung folgt, dass die nach der obigen Annahme angewandte Phosphorsäuremenge nicht genügte, dass man vielmehr die Verhältnisse der Rohmaterialien so wählen muss, dass möglichst alles Chromoxyd im Entstehungsmomente an Phosphorsäure treten kann. 1 Molekül Kaliumparachromat ($K_2Cr_2O_7$) liefert, wenn es durch Zucker zu Chromoxyd und Kali reducirt wird, 1 Mol. Chromoxyd und 1 Mol. Kali. Diese brauchen zu ihrer Neutralisation 3 Mol. Phosphorsäurehydrat. Da nun in einer wässerigen Lösung von saurem Calciumphosphat beim Erhitzen das Salz nach der Gleichung $CaH_4P_2O_8 = CaHPO_4 + H_3PO_4$ zerfällt, so müssen auf 1 Mol. Kaliumparachromat wenigstens 3 Mol. des sauren Calciumphosphates vorhanden sein.

Weissgebrannte Knochen wurden mit Salzsäure so behandelt, dass ein kleiner Rest der Asche ungelöst blieb. Die Lösung enthielt nachher in 100 Kubikcentim. 6,5 Grm. P_2O_5. Bei der Darstellung der grünen Farbe wurden 10 Grm. Kaliumparachromat benützt; diese sind nach den obigen Verhältnissen im Stande 7,1 Grm. P_2O_5 zu neutralisiren. Eine solche Menge Phosphorsäure ist in 109,2 oder rund 110 Kubikcentim. der obigen Lösung enthalten. 10 Grm. Kaliumparachromat, 110 Kubikcentim. der Phosphatlösung und 2 Grm. Zucker wurden in 100 Kubikcentim. Wasser gelöst und das Ganze zum Sieden erhitzt. Unter lebhafter Kohlensäureentwickelung bildete sich hier schnell ein schön hellgrün gefärbter körniger Niederschlag. Dieser wurde mit Wasser gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und dann analysirt. Bei 120—130° verlor er alles nicht chemisch gebundene Wasser. Sodann wurde die Substanz in Salzsäure (in welcher sie nach dem Trocknen sehr schwer löslich war) aufgelöst, die Lösung mit Natronlauge übersättigt und nach Zusatz von unterchlorigsaurem Natron gekocht. Nur Calciumphosphat blieb hier ungelöst. In gewöhnlicher Weise wurden in der Lösung Chrom und Phosphorsäure bestimmt. Danach enthielt die Farbe:

17,82	Proc.	Calciumphosphat ($CaHPO_4$)
67,29	„	Chromphosphat ($CrPO_4$)
14,15	„	Wasser
99,26	Proc.	

Bei längerem Erhitzen der Flüssigkeit, welche diesen Farbstoff geliefert hatte, bildeten sich noch weitere Niederschläge, die aber immer heller, immer reicher an Calciumphosphat und immer weniger schön wurden. Durch die obige Analyse wird indessen nicht die Zusammensetzung der einzigen brauchbaren grünen Farbe angegeben, welche aus den genannten Roh-

materialien erhalten werden kann. Schwanert[1]) theilt mit, dass Plessy's Grün aus einem Gemisch von Chromphosphat, Calciumphosphat und Chromoxydhydrat bestehe. Eine solche Zusammensetzung kann der Niederschlag nur haben, wenn die vorhandene Phosphorsäure nicht ausreicht zur Neutralisation des Chromoxydes. Dann liegen wesentlich die Verhältnisse vor, wie bei dem zuerst oben erwähnten Versuche, nur müsste dahin gewirkt werden, dass alle Chromsäure zersetzt würde. Bei einem neuen Versuche wurde deshalb die Menge des Zuckers grösser genommen — und zwar auf 24 Grm. Kaliumparachromat 8 Grm. Zucker und 200 Kubikcentim. der oben erwähnten Phosphatlösung benützt. Jetzt entstand, auch bei nicht zur Neutralisation genügender Phosphorsäure, ein körniger grüner Niederschlag, der indess in trockenem Zustande bei weitem nicht das Feuer besass, als der oben analysirte. Mit Wasser vollständig ausgewaschen, dann über Schwefelsäure getrocknet, zeigte diese graugrüne Farbe die Zusammensetzung:

40,76	Proc.	Chromphosphat
2,50	„	Chromoxydhydrat
21,64	„	Calciumphosphat
12,50	„	Kaliumphosphat (K_2HPO_4)
21,72	„	Wasser
99,12	Proc.	

Es sei besonders darauf hingewiesen, dass es nicht möglich war, das Kaliumphosphat durch Wasser auszuwaschen; es muss dieser Körper in Form eines Doppelphosphates in der Farbe enthalten sein.

Aus diesen Untersuchungen folgt, dass in Plessy's Vorschrift unter Calciumphosphat eine Auflösung von Calciumphosphat in Salzsäure zu verstehen ist, und dass man von dieser Lösung eine genügende Menge anwenden muss, um alles Chromoxyd an Phosphorsäure binden zu können. Aus der Untersuchung ergiebt sich auch, dass die unter diesen Verhältnissen erhaltene grüne Farbe nicht von constanter Zusammensetzung ist, dass dieselbe vielmehr aus einem veränderlichen Gemische von Chromphosphat und Calciumphosphat, unter Umständen auch Kaliumphosphat und Chromoxydhydrat besteht. Einfache Molekularverhältnisse finden zwischen den die Farben bildenden Salzen nicht statt. Wie erwähnt, bekommt man die feurigste hellgrüne Farbe nach Plessy's Vorschrift, wenn man möglichst dahin wirkt, das Chrom an Phosphorsäure zu binden. Wenn die Phosphorsäure von dem Calciumsalze genommen wird, so geht immer eine bedeutende Menge von Calciumphosphat in die Farbe ein. Es wurde versucht, ob es nicht gelinge, ein intensiver gefärbtes Produkt zu erhalten, wenn unter sonst gleichen Verhältnissen statt der Lösung von Calciumphosphat eine solche von Phosphorsäure benützt würde. Die Mischung von Kaliumparachromat, Zucker und Phosphorsäure gestand beim Erwärmen nach der Reduktion der Chromsäure zu einer Gallerte, die zu einer schwarzgrünen Masse eintrocknete. Löste man aber diese Gallerte in wenig Salzsäure und versetzte die Lösung

1) Muspratt's Techn. Chemie (deutsche Bearbeitung, 2. Aufl.) Bd. II, p. 761.

mit Kalium- oder Calciumcarbonat, so entstanden, während die Flüssigkeit noch sauer reagirte, hellgrüne körnige Niederschläge, welche als in Wasser unlösliche Verbindungen von Chromphosphat mit Kalium- resp. Calciumphosphat erkannt wurden. Diese Combinationen werden im Carlsruher Laboratorium näher untersucht.

R. Fresenius[1]) bespricht folgende schnell ausführbare Methode zur Analyse der Bleizuckerarten[2]). Das Princip der Methode ist das nachstehende. Löst man den zu untersuchenden Bleizucker in einem Messkolben in Wasser und fügt Normalschwefelsäure in geringem Ueberschuss zu, so hat man alles Bleioxyd als schwefelsaures Bleioxyd in Form eines sich rasch absetzenden Niederschlages und alle Essigsäure sammt dem geringen Ueberschusse der Schwefelsäure in Lösung. Füllt man den Messkolben bis zur Marke und fügt dann noch soviel Wasser hinzu, als dem Volum des schwefelsauren Bleioxyds (welches man, da die Bleioxydgehalte der Bleizucker nur in gewissen Grenzen schwanken, mit hinlänglicher Genauigkeit beurtheilen kann), entspricht, so hat man die gesammte Essigsäure und den kleinen Schwefelsäureüberschuss in einem genau bekannten Flüssigkeitsvolum. Bestimmt man nun in einer abgemessenen Menge der klar abgesetzten Flüssigkeit den Schwefelüberschuss durch Fällung mit Chlorbarium, was, da die Menge der zur Bestimmung kommenden Schwefelsäure gering ist, rasch und genau geschehen kann, so lässt sich die Menge des Bleioxyds leicht berechnen; denn da die Gesammtmenge der Schwefelsäure bekannt war und der in Lösung gebliebene Theil bestimmt worden ist, so ergiebt die Differenz den mit Bleioxyd in Verbindung getretenen Antheil und somit, wenn man für 1 Aeq. dieser Schwefelsäure 1 Aeq. Bleioxyd in Rechnung bringt, auch die Menge des letzteren. In gleich einfacher Weise lässt sich auch die Menge der Essigsäure ermitteln; denn bestimmt man die Kubikcentimeter Normalnatronlauge, welche man zur Neutralisirung eines abgemessenen Theiles der die Essigsäure und den Schwefelsäureüberschuss enthaltenden Flüssigkeit gebraucht, und zieht davon die ab, welche zur Sättigung des zuvor gefundenen Schwefelsäureüberschusses erforderlich sind, so bleiben die, welche der Essigsäure entsprechen, übrig, und somit lässt sich die Menge der letzteren leicht berechnen. Die ganze Analyse erfordert also nur die Abwägung der Substanz, den Zusatz eines bestimmten Volumens von Normalschwefelsäure, die Bestimmung einer kleinen Menge schwefelsauren Baryts und eine Titrirung mit Normalnatronlauge. Verf. giebt hierauf analytische Belege für die Genauigkeit der Methode und giebt schliesslich ein Verfahren von möglichst praktischer und einfacher Form an, welches sich für den Gebrauch in Fabriken und technisch-chemischen Laboratorien empfiehlt: Man bedarf dazu eines Halbliterkolbens. Man füllt denselben zunächst bis an die Marke, fügt weitere 1,8 Kubikcentim. Wasser hinzu und bezeichnet den so erhaltenen Wasserstand durch eine weitere Marke. Wäge 10 Grm. des zu untersuchen-

---

1) R. Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie 1874 XIII p. 30; Chem. Centralbl. 1874 p. 345.

2) Vergl. Jahresbericht 1871 p. 362.

den Bleizuckers ab, löse denselben in dem besprochenen Halbliterkolben in Wasser, setze 60 Kubikcentim. Normalschwefelsäure zu, fülle den Kolben bis an die obere 501,3 Kubikcentim. entsprechende Marke, verschliesse den Kolben mit einem Kautschukstopfen, schüttle gut um und lasse absitzen. 1) Nimm 100 Kubikcentim. der klaren Lösung, bestimme die Schwefelsäure darin mittelst Chlorbariums, berechne die Menge auf 500 Kubikcentim., ziehe die sich ergebende Menge ab von 2,4000 Grm. Schwefelsäure (dem Gehalte der 60 Kubikcentim. Normalschwefelsäure) und berechne aus dem Reste die ihm äquivalente Menge Bleioxyd. Da diese sich auf 10 Grm. bezieht, so erhält man durch Multiplication mit 10 die Procente. 2) Nimm weitere 100 Kubikcentim. der klaren Lösung, versetze sie mit einigen Tropfen Lakmustinctur (oder einigen Tropfen eines anderen Indicators), füge Normalnatronlauge zu, bis neutral, berechne die Anzahl der verbrauchten Kubikcentim. auf 500 Kubikcentim., ziehe davon ab die Anzahl der Kubikcentim. Normalnatronlauge, welche der in den 500 Kubikcentim. Lösung noch enthaltenen und in 1) gefundenen Schwefelsäure entsprechen, und berechne aus dem Reste die in den 10 Grm. Bleizucker enthaltene Essigsäure. Offenbar lässt sich ganz dasselbe Princip auch zur Analyse des essigsauren Kalkes anwenden. Die Schwefelsäure wird dann durch Oxalsäure ersetzt. Versuche darüber behält sich der Verf. vor.

Jul. Löwe[1]) bespricht die Methode der Untersuchung des chromsauren Bleioxydes auf eine Beimischung von schwefelsaurem Bleioxyde. Statt der von Duvillier[2]) vorgeschlagenen Methode empfiehlt Verf. folgende einfachere. Man schüttelt das fein zerriebene Chromgelb oder Chromroth mit einer mässig starken kalten Auflösung von unterschwefligsaurem Natron, wodurch alles schwefelsaure Blei leicht in Lösung geht, während das chromsaure Blei von dieser nicht aufgenommen wird. Nach der Filtration kann man die Gegenwart des schwefelsauren Bleies im Filtrate durch eine Auflösung von neutralem chromsauren Kali als ausfallendes chromsaures Blei qualitativ feststellen. Quantitativ hingegen lässt sich die Menge des aufgelösten schwefelsauren Bleies hier ermitteln, indem man das Blei aus der Lösung des unterschwefligsauren Natrons mittelst Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelammonium ausfällt und das gereinigte Schwefelblei nach den bekannten analytischen Methoden in schwefelsaures Blei zur Wägung überführt, wie des Verf.'s bereits angeführtes Verfahren bei der Bestimmung des Bleies in seinen Erzen angedeutet hat[3]). Nach der Methode von Duvillier bleibt es nämlich immer fraglich, ob der nach der Reduktion und Auflösung der gebildeten Chromoxydverbindung restirende unlösliche Rückstand ausschliesslich aus schwefelsaurem Blei und nicht vielleicht noch aus theilweise anderen unlöslichen weissen Beimischungen, wie etwa Schwerspath u. dergl. bestehe. Es fordert somit dieser Rückstand

1) Jul. Löwe, Polyt. Notizbl. 1873 p. 369; Polyt. Centralbl. 1874 p. 138; Chem. Centralbl. 1874 p. 27.
2) Jahresbericht 1873 p. 403.
3) Jahresbericht 1873 p. 201.

immer eine nachherige qualitative Prüfung und eine ungleich mühsamere quantitative Scheidung, sobald andere Zusätze sich neben dem schwefelsauren Blei ergeben haben. Die Löslichkeit des schwefelsauren Bleies in unterschwefligsaurem Natron ist hier für die qualitative Nachweisung und quantitative Feststellung des Bleies in dieser Form ungleich entscheidender, doch lassen sich beide Methoden für den anderen Fall mit Nutzen vereinigen, wenn man nämlich das mit unterschwefligsaurem Natron behandelte und darauf gut abgewaschene chromsaure Blei nach Duvillier der Reduktion und Auflösung unterwirft oder dem unlöslichen gut ausgewaschenen Rückstande nach der Duvillier'schen Methode den Gehalt an schwefelsaurem Blei mittelst unterschwefligsaurem Natron entzieht. Für die quantitative Bestimmung wäre der Rückstand nach Duvillier in diesem Falle erst zu trocknen und zu wägen und darauf mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron zu behandeln, wobei das schwefelsaure Blei entweder aus dem Gewichtsverluste oder aus der Lösung von dem unterschwefligsauren Natron, wie angegeben, direct zu ermitteln wäre. Dass sich die Lösung von unterschwefligsaurem Natron als gutes Lösungsmittel für das schwefelsaure Blei bei manchen analytischen Untersuchungen mit Vortheil verwenden lässt, zeigt sich ausser dem in der Mineralanalyse schon früher angeführten auch wieder in dem vorliegenden Falle und dürfte sich bei technischen Untersuchungen noch öfter bestätigen.

G. C. Wittstein[1]) giebt nachstehende Anleitung zur Untersuchung des chromsauren Bleioxydes (wobei die Arbeiten von Duvillier und J. Löwe nicht berücksichtigt wurden). Die hauptsächlichsten Verfälschungen des als Chromgelb, Chromorange, Chromroth im Handel vorkommenden chromsauren Bleioxydes bestehen in schwefelsaurem Bleioxyd und schwefelsaurem Baryt; man trifft aber auch schwefelsauren Kalk (Gyps) darin, und selbst kohlensauren Kalk (Kreide). Letzterer Zusatz ist allerdings nicht glücklich gewählt, denn er verräth sich sofort beim Uebergiessen der Farbe mit einer Säure durch das entstehende Brausen. Im Nachfolgenden wird Verf. auf alle vier genannten Verfälschungsmittel Rücksicht nehmen, dagegen auf die in dem Bleichromate hier und da enthaltenen Verunreinigungen, wie Eisenoxyd, Thonerde und Kieselerde, keine Rücksicht nehmen, um den Untersuchungsgang nicht zu verwickelt zu machen, zumal derartige Materien zusammen nie über 1 Proc. betragen und daher auch nicht wohl gerügt werden dürfen.

α) Qualitative Untersuchung. a) Man übergiesst in einem Glaskölbchen 1 Grm. der Probe mit 7 Grm. reiner Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht. Ein dadurch entstehendes Brausen zeigt Kohlensäure, resp. kohlensauren Kalk oder Kreide an. b) Man erwärmt hierauf und zwar so lange, bis der etwa verbliebene Satz völlig weiss erscheint und nicht wieder verschwindet. Nun setzt man 1 Grm. Weingeist von 90 Proc. hinzu, fährt mit dem Erhitzen fort, bis die anfängliche gelbe Farbe der Lösung in eine reine grüne

---

1) G. C. Wittstein, Dingl. Journ. CCX p. 280; Chem. Centralbl. 1874 p. 42; Archiv der Pharm. 1874 II p. 160.

(bis die Chromsäure vollständig in Chromchlorid) übergegangen ist, fügt dann noch 100 Grm. Wasser hinzu, filtrirt, sammelt den Niederschlag im Filter und wäscht ihn so lange aus, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, und, wenn sie Anfangs durch Bariumchlorid getrübt ward, eine solche Trübung nicht mehr giebt. Der nunmehrige Inhalt des Filters ist schwefelsaurer Baryt oder Schwerspath. c) Hatte das Filtrat eine Reaktion auf Schwefelsäure gegeben, so ist diese entweder an Bleioxyd oder an Kalk oder an beide gebunden. d) Man giebt zu dem Filtrate 1 Grm. krystallisirtes schwefelsaures Natron, rührt bis zum Verschwinden desselben um und stellt in die Ruhe. Ein dadurch erzeugter feiner weisser Niederschlag besteht aus schwefelsaurem Bleioxyd. e) Das schwefelsaure Bleioxyd wird abfiltrirt, das Filtrat mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt, wodurch alles Chrom als Oxydhydrat herausfällt, und nach Beseitigung desselben Oxalsäure hinzugefügt. Eine dadurch erzeugte Trübung rührt von Kalk her.

β) Quantitative Untersuchung. 1) Verfälschung mit schwefelsaurem Baryt. Man verfährt ganz so, wie *α*) a und b angegeben ist, wägt den schwefelsauren Baryt nach dem Glühen und findet aus dem Verluste die Menge des chromsauren Bleioxydes. Will man zur Controle auch dieses durch Wägung bestimmen, so fällt man aus der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit das Blei durch schwefelsaures Natron, und berechnet aus dem geglühten Niederschlage das Bleioxyd. Ferner fällt man aus der vom schwefelsauren Bleioxyde getrennten Flüssigkeit das Chromoxyd durch Ammoniak und berechnet aus dem geglühten Niederschlage die Chromsäure. 2) Verfälschung mit schwefelsaurem Bleioxyd. Man erhitzt in einer Porcellanschale 1 Grm. der Farbe und 2 Grm. krystallisirtes kohlensaures Natron mit 50 Grm. Wasser unter Umrühren und zuweiligem Ersetzen des verdunsteten Wassers eine halbe Stunde lang. Dadurch tritt alle Chromsäure und Schwefelsäure an das Natron, und das Bleioxyd scheidet sich aus (Anfangs als Carbonat, welches aber bald in schmutzig ziegelrothes wasserfreies Oxyd übergeht), sammelt dieses in einem Filter und wäscht es aus. Es kann als Control-Objekt nach dem Trocknen und Erhitzen bis nahe zum Glühen gewogen werden. Die von dem Bleioxyde getrennte alkalische Flüssigkeit wird mit Salzsäure stark übersättigt, die Schwefelsäure durch Bariumchlorid gefällt, und ausser dem erhaltenen schwefelsauren Baryt die Schwefelsäure, oder auch gleich das derselben entsprechende schwefelsaure Bleioxyd berechnet. Der nach Abzug des letzteren von 1 Grm. der Farbe übrig bleibende Rest ist chromsaures Bleioxyd. Der hier erhaltene schwefelsaure Baryt hat fast immer einen Stich ins Gelbliche, herrührend von adhärirendem chromsauren Baryt, welcher sich durch Waschen mit Wasser nicht entfernen lässt, aber so äusserst wenig beträgt, dass er bei solchen Untersuchungen vernachlässigt werden kann. Will man ihn indessen ganz weiss haben, so muss er nach dem Auswaschen noch einmal mit Salzsäure heiss behandet werden. Als zweites Control-Objekt kann die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit, welche noch alle Chromsäure enthält, dienen. Man versetzt sie mit einer neuen Portion Bariumchlorid und sättigt hierauf genau mit Ammoniak, wodurch die Chromsäure als chromsaurer Baryt herausfällt. Als Beweis der vollständigen

Befreiung der Flüssigkeit von der Chromsäure dient ihre nunmehrige völlige Farblosigkeit; ein noch vorhandener Stich in's Gelbe würde einen weiteren Zusatz von Bariumchlorid nöthig machen. Der chromsaure Baryt wird nach dem Glühen gewogen. 3) Verfälschung mit schwefelsaurem Kalk. Man kocht $^1/_2$ Grm. der Farbe mit 100 Grm. Wasser, unter zuweiligem Ersetzen desselben, eine halbe Stunde lang, filtrirt, wäscht den Rückstand aus, bis die ablaufende Flüssigkeit sich mit dem Bariumchlorid nicht mehr trübt, trocknet, glüht schwach und wägt ihn. Was er aber weniger wiegt als das in Arbeit genommene Quantum Farbe, ist schwefelsaurer Kalk, der aber als $CaO + SO_3 + 2\,HO$ in Rechnung zu bringen ist, da man wohl nie gebrannten, sondern den gewöhnlichen wasserhaltigen Gyps der Farbe zumischen wird. Der Gyps kann natürlich auch eigens in dem Filtrate entweder durch Eindampfen zur Trockne, oder durch Ausfällen seiner Schwefelsäure mittelst Bariumchlorid bestimmt werden. 4) Verfälschung mit kohlensaurem Kalk. In einem Kohlensäure-Apparate behandelt man 1 Grm. der Farbe mit 5 Grm. Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht, erfährt durch den entstandenen Gewichtsverlust die Menge der vorhandenen Kohlensäure, und berechnet daraus die des kohlensauren Kalkes (der Kreide). 5) Verfälschung mit schwefelsaurem Baryt, schwefelsaurem Bleioxyd, schwefelsaurem Kalk und kohlensaurem Kalk. Der Vollständigkeit wegen soll nun auch der, indessen wohl nur selten vorkommende Fall einer Fälschung mit allen vier genannten Verbindungen zusammen berücksichtigt werden. Man kocht, wie in Nr. 2, in einer Porcellanschale 1 Grm. der Farbe mit 2 Grm. krystallisirter Soda und 50 Grm. Wasser unter Umrühren und zuweiligem Ersetzen des verdunsteten Wassers eine halbe Stunde lang, filtrirt, sammelt den Absatz im Filter, wäscht ihn vollständig aus, spült ihn in die Schale zurück, löst ihn mit Unterstützung sehr mässiger Wärme in Essigsäure, fällt aus der, von etwa noch vorhandenem schwefelsauren Baryt (erster schwefelsaurer Baryt) getrennten Lösung das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff, sammelt das entstandene Schwefelblei auf einem tarirten Filter, trocknet es bei 100° C., wägt es und berechnet daraus das ihm entsprechende Bleioxyd. Hierauf fällt man durch verdünnte Schwefelsäure den Baryt, und nach Abscheidung des schwefelsauren Baryts (zweiter schwefelsaurer Baryt) den Kalk durch oxalsaures Ammoniak.

Die von dem vereinigten Bleioxyd-, Baryt- und Kalk-Niederschlage getrennte alkalische Flüssigkeit wird abermals wie in Nr. 2 mit Salzsäure stark übersättigt, die Schwefelsäure durch Bariumchlorid (dritter schwefelsaurer Baryt) und hierauf die Chromsäure durch Abstumpfen mit Ammoniak, nöthigen Falls unter nochmaligem Zusatze von Bariumchlorid, ausgefällt. Die Vertheilung geschieht dann auf folgende Weise: Da der in der Farbe enthaltene Schwerspath schon oben (in einer oder zwei Wägungen — als erster und zweiter schwefelsaurer Baryt) direct ermittelt worden ist, so bleiben nur noch die Mengen der Bleioxyd- und Kalkverbindungen zu berechnen übrig. Zu diesem Zwecke bindet man die als chromsaurer Baryt erhaltene Chromsäure an Bleioxyd zu $PbCrO_4$ (Chromgelb) oder $PbCrO_4 + Pb(OH)_2$ (Chromroth), den Rest des Bleioxydes an Schwefelsäure zu PbO

$+ SO_3$, den nach Abzug dieser Schwefelsäure und der Schwefelsäure des zweiten schwefelsauren Baryts von der Schwefelsäure des dritten schwefelsauren Baryts verbliebenen Rest Schwefelsäure an Kalk zu schwefelsaurem Kalke mit Wasser $CaSO_4 + 2 H_2O$, endlich den nach Abzug dieses Kalkes von dem durch die Oxalsäure erhaltenen Gesammtkalk an Kohlensäure zu $CaCO_3$.

6) Obgleich das Bleichromat und die genannten Verfälschungsmittel, mit Ausnahme des Gypses, kein Wasser enthalten (mit Ausnahme des Chromrothes! d. Redact.), so wird man, auch bei genauester Arbeit, doch gewöhnlich einen Verlust an 1—3 Proc. erleiden, der dann aus hygroskopischem Wasser besteht. Um hierüber keinen Zweifel zu lassen, bestimme man in 1 Grm. der Farbe den beim Erhitzen bis nahe zum Glühen sich ergebenden Gewichtsverlust, und bringe denselben nach Abzug des etwa vorhandenem Gypse angehörenden Wasserquantums als hygroskopisches Wasser in Rechnung.

Kupferpräparate.

H. Heumann[1]) giebt folgende bequeme Vorschrift zur Darstellung des Kupferchlorürs. Man mische 14,2 Theile pulverisirtes Kupferoxyd mit 7 Theilen gewöhnlichem Zinkstaube sehr innig und trage das Gemenge in kleinen Portionen unter stetem Umrühren in rohe concentrirte Salzsäure, die sich in einem Becherglase befindet. Bei jedesmaligem Eintragen findet heftiges Zischen in Folge der energischen Reaktion statt, wobei, wenn mit zu grossen Mengen gearbeitet wurde, auch Uebersprudeln der Flüssigkeit eintreten kann. Man fährt mit dem Eintragen so lange fort, bis sich ein weisser Niederschlag von Kupferchlorür zu bilden beginnt, dann fügt man neue Salzsäure zu, trägt wieder von der Mischung ein u. s. f., bis diese allmälig ganz verbraucht ist. Zuletzt giesst man, wenn sich weisses Pulver abgeschieden haben sollte, nochmals Salzsäure zu, lässt die braungelbe Flüssigkeit sich einige Augenblicke klären und giesst sie, ohne den geringen, aus metallischem Kupfer bestehenden Niederschlag aufzurühren, in einen Kolben, der hierauf mit ausgekochtem Wasser bis oben angefüllt und verkorkt wird. Das Kupferchlorür scheidet sich alsbald als schneeweisses Krystallpulver aus, das, um es ganz rein zu erhalten, noch mit destillirtem Wasser gewaschen und im Dunkeln getrocknet werden muss.

H. de Fontenay[2]) fand bei der Analyse von Aegyptischblau:

Kieselerde	70,25
Kupferoxyd	16,44
Eisen und Thonerde	2,36
Kalk	8,35
Natron	2,83
	100,23

1) H. Heumann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 720; Chem. Centralbl. 1874 p. 402.

2) H. de Fontenay, Compt. rend. LXXVIII p. 908; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 12 p. 566; Chemic. News 1874 XXIX Nr. 756 p. 230; Dingl. Journ. CCXIII p. 84; Polyt. Centralbl. 1874 p. 539; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 198; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 595.

Aus einer Mischung von 70 Th. weissem Sand, 15 Th. Kupferoxyd, 25 Th. Kreide und 6 Th. Soda erhielt der Verf. in Porcellanmuffelöfen eine der antiken Farbe ganz ähnliche blaue Fritte.

Zinkpräparate.

Daudenart und Verbert[1]) nahmen (in Frankreich) ein Brevet auf die Darstellung von kohlensaurem Zink. Es wird vorgeschlagen für die Zwecke der Malerei das Zinkweiss durch Zinkcarbonat zu ersetzen, welches durch Behandeln von Chlorzink mit Magnesia und Kohlensäure erhalten werden soll. Das sich neben dem Zinkcarbonat bildende Chlormagnesium wird durch Glühen in Magnesia, welche von neuem Anwendung findet, und in Salzsäure zersetzt, welche letztere zur Bereitung von Chlorzink dient.

Ueber alt gewordenes Zinkweiss zu verbessern bringt A. Speidel[2]) folgende Notiz: Durch ein einfaches Mittel gelang es dem Genannten, einem wesentlichen Fehler, welchen älter gewordenes Zinkweiss annimmt, abzuhelfen. Körnig-sandig gewordenes Zinkweiss erhält durch einfaches Ausglühen in einem thönernen oder hessischen Tiegel seine guten Eigenschaften vollständig wieder. Dies dürfte besonders den Malern von Interesse sein, welche einen Töpfer- oder Ziegelofen zu diesem Zwecke benutzen können.

Quecksilberpräparate.

K. Heumann[3]) giebt höchst interessante Notizen über die Verbindungen des Quecksilbers und des Kupfers. Bei Gelegenheit von Versuchen über die Veränderung des Zinnobers durch Zinkstaub erhielt Verf. durch Behandlung des schwarzen Reaktionsproduktes mit Salpetersäure einen weissen Körper, der durch Ammoniak und Alkalien schwarz wurde, beim Kochen mit Salpetersäure wieder eine weisse Farbe annahm, welche nun abermals durch Alkalien in Schwarz überging etc. Genauere Prüfung ergab, dass die weisse Substanz identisch ist mit dem Niederschlage, welchen geringe Mengen H_2S in Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxyde erzeugen. Jener Körper besitzt bekanntlich in seiner Formel die Elemente von 2 Molekülen Quecksilbersulphid und einem Molekül Quecksilberoxydnitrat und muss als molekulare Anlagerung dieser beiden Verbindungen angesehen werden, will man nicht die zweifelhafte Constitutionsformel $Hg\left\{\begin{matrix} S—Hg—NO_3 \\ S—Hg—NO_3 \end{matrix}\right.$ gelten lassen.

---

1) Daudenart und Verbert, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 6 p. 286.

2) A. Speidel, Württemberger Gewerbebl. 1873 Nr. 38; Chem. Centralbl. 1874 p. 80; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 10 p. 471.

3) K. Heumann, Tagebl. der Naturforscher-Versammlung in Breslau 1874 p. 80; Chem. Centralbl. 1874 p. 642.

Alkalien schwärzen diesen Körper, indem sie ihn in ein Gemenge von Quecksilbersulphid und -oxyd verwandeln; kocht man den Niederschlag mit Salpetersäure, so tritt die weisse Farbe wieder auf in Folge der Rückbildung der früheren Verbindung. Wie sich so das HgS nach Untersuchungen von Palm, Barfoed u. A. mit verschiedenen Quecksilbersalzen direct additionell vereinigen kann, so gelingt es auch, ein dem Quecksilber nahestehendes Metall, das Kupfer, in eine solche Verbindung einzuführen. HgS mit $CuCl_2$ und HCl gekocht, liefert einen brillant orangegelben Niederschlag von der Zusammensetzung Hg,Cu,SCl; die Analogie mit den oben erwähnten Verbindungen nöthigt zur Verdoppelung dieser Formel. Als durch Zersetzungserscheinungen bestätigte Constitution ist folgende anzunehmen: $\left\{\begin{array}{l} Hg—S—Cu—Cl \\ Hg—S—Cu—Cl \end{array}\right.$. Natronlauge schwärzt die Verbindung und es resultirt ein Gemenge von HgS mit Cu_2O, während Cl in Lösung geht. Durch Kochen mit HCl wird allmälig die gelbe Substanz regenerirt. Diese bildet sich auch durch Erhitzen des Zinnobers mit $CuCl_2$ und HCl, während derselbe, mit $HgCl_2$ digerirt, nach Palm's Untersuchung eine andere (rothe) Verbindung erzeugt, als das amorphe schwarze Schwefelquecksilber, welches den weissen Körper ($2HgS + HgCl_2$) von gleicher Zusammensetzung liefert. Der Verf. beabsichtigt, um die widersprechenden Angaben über diese wenig bekannten Verbindungen zu beurtheilen, Versuche darüber anzustellen, wie weit sich die Verschiedenheit des amorphen und des krystallinischen Quecksilbersulphides auch auf die Verbindungen desselben erstreckt. CuS und Cu_2S mit $HgCl_2$-Lösung erhitzt, verwandeln sich in ein weisses Pulver, eine Verbindung von Quecksilbersulphid mit -Chlorid, während alles Kupfer in Lösung geht. Auf diese Weise werde also keine kupferhaltige Verbindung erzeugt, wie bei Einwirkung von Kupferchlorid auf Schwefelquecksilber.

K. Heumann[1]) bespricht die Veränderung des Zinnobers durch das Licht und die Entschwefelung desselben bei niederer Temperatur. Was den *ersten* Punkt betrifft, so ist es bekannt, dass der Zinnober im Lichte allmälig dunkler wird. Verf. hat gefunden, dass dies bei auf nassem Wege bereiteten Zinnober viel rascher stattfindet als bei sublimirtem und dass die Intensität und Schnelligkeit der Schwärzung auch von der Natur der mit dem Zinnober in Berührung befindlichen Flüssigkeit abhängt. Wird sublimirter Zinnober mit Salmiakgeist, Kali- oder Natronlauge übergossen und in einem Porcellanschälchen flach ausgebreitet dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, so nimmt er schon nach wenigen Minuten oberflächlich eine schwarzbraune Farbe an. Allein die dunkel gefärbte Schicht ist so dünn, dass es nicht gelingt, die auf solche Weise veränderte Substanz zu gewinnen. Nass bereiteter Zinnober aber nimmt unter alkalischen Flüssigkeiten im directen Sonnenlichte schon nach wenigen Sekunden eine schwarzbraune Färbung an und besteht dann, unter

---

1) K. Heumann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 750 und 752; Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 p. 267; Polyt. Centralbl. 1874 p. 860; Chem. Centralbl. 1874 p. 418; Chemic. News 1874 XXX Nr. 770 p. 109.

dem Mikroskope betrachtet, aus einem Gemische von schwarzen und rothen Körnchen. Verf. empfiehlt diese momentane Farbenveränderung zu einem Vorlesungsversuche. Unter verdünnter Salpetersäure tritt keine Schwärzung ein, unter reinem Wasser langsam.

Was den *zweiten* Punkt, nämlich die *Entschwefelung des Zinnobers* bei niederer Temperatur betrifft, so fand der Verf., bei einem Versuche, in einem käuflichen Zinnober beigemengtes metallisches Quecksilber durch Berührung mit einem blanken Kupferbleche nachzuweisen, dass der Zinnober durch Kupfer zersetzt wird. Kupferpulver, unter Zusatz von Wasser mit dem Zinnober gekocht, schwärzt sich bald durch Bildung von Schwefelkupfer und Quecksilber scheidet sich ab. Beim Erwärmen des Produktes mit mässig verdünnter Salpetersäure erhält man Kupfer, Quecksilber und Schwefelsäure in Lösung, während ein dunkles Pulver und metallisches Quecksilber in kleinen Kügelchen zurückbleiben. Letztere werden bei fortgesetztem Kochen mit concentrirter Salpetersäure gelöst, wobei sich fast plötzlich die Farbe des Rückstandes in Weiss umändert. Ueber die Natur dieses Körpers ist Verf. noch nicht im Klaren; er erwähnt, dass das weisse Pulver durch Ammoniak augenblicklich schwarz und durch Kochen mit Salpetersäure wieder weiss wird, ohne dass dabei beträchtliche Mengen von Quecksilber in Lösung gehen. — Zinkstaub wirkt noch energischer auf Zinnober, doch auch hier in verschiedenem Grade, je nach der Darstellungsweise (vergl. die vorige Mittheilung). Die Entschwefelung erfolgt schon durch Kochen des Gemenges mit Wasser unter Bildung von Schwefelzink; sie tritt aber auch unter Zusatz von Salzsäure ein. Verf. theilt ferner mit, dass auch andere Schwefelmetalle durch Zinkstaub bei niederer Temperatur, sowie durch nascirenden Wasserstoff theilweise entschwefelt werden, so z. B. Schwefelkupfer.

Alb. Hilger[1]) (in Erlangen) bespricht die Darstellung des ölsauren Quecksilbers, welches in neuerer Zeit anstatt der Quecksilbersalbe in der Materia medica Anwendung findet.

Silberpräparate.

R. A. Wawrinsky[2]) bespricht die Darstellung von reinem Silber mit Beziehung auf das von N. Graeger[3]) empfohlene Verfahren.

Die Herstellung von Silbernitrat in Deutschland ist bedeutend im Zunehmen begriffen, so producirte die Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt in Frankfurt a/M. im Jahre 1873 davon 14,000 Pfd. (= 140 Ctr.)[4]).

1) Alb. Hilger, Archiv der Pharm. 1874 IV p. 490; Chem. Centralbl. 1874 p. 425.

2) R. A. Wawrinsky, Jahrbuch für Pharm. 1873 XL p. 217; Dingl. Journ. CCXI p. 244; Polyt. Centralbl. 1873 p. 1557; Chem. Centralbl. 1873 p. 1557.

3) Jahresbericht 1871 p. 364.

4) Privatmittheilung.

Aug. Vogel[1]) lieferte folgenden Beitrag zur Beurtheilung der Löslichkeitsverhältnisse des Chlorsilbers. Mulder[2]) hat früher die Löslichkeit des Chlorsilbers in verschiedenen Salzen und Säuren geprüft, doch beschränken sich seine quantitativen Bestimmungen nur auf die Löslichkeit in concentrirter Salzsäure. Da von anderen Substanzen, deren Einfluss auf die Löslichkeit des Chlorsilbers untersucht worden ist (wie die Chloride von Natrium, Kalium, Calcium, Barium, Strontium, Magnesium, Quecksilber etc.) nur angegeben ist, dass dieselben etwas Chlorsilber zu lösen im Stande sind, so schien es von Interesse, Mulder's Versuche wieder aufzunehmen. Verf. hat dies gethan, indem er $^1/_{10}$ Normalsilberlösung aus einer fein graduirten Bürette in gleiche Mengen verschiedener Lösungen von bestimmter Concentration einfliessen liess bis zum Eintritte einer deutlichen bleibenden Trübung. Die Menge des bis zu diesem Punkte verbrauchten Silbersalzes giebt selbstverständlich Aufschluss über die Löslichkeit des Chlorsilbers in den einzelnen, zum Versuche verwendeten Chloriden. Die zur Anwendung gebrachten Lösungen befanden sich sämmtlich im Zustande kalter Sättigung, in der Art dargestellt, dass die Salze in heissem Wasser gelöst und die Flüssigkeit nach dem Abkühlen von den Krystallen abgegossen waren. Von jeder Lösung sind 10 Kubikcentim. zum einzelnen Versuche verwendet worden. Es folgt nun die Zusammenstellung der gewonnenen Resultate, wie solche die von C. Bernhart auf des Verf. Veranlassung ausgeführten Versuche ergeben haben. Die erste Rubrik (I) giebt den Verbrauch der $^1/_{10}$ Normalsilberlösung auf 10 Kubikcentim., die zweite Rubrik (II) die Löslichkeit des Chlorsilbers in 100 Kubikcentim. der kalt gesättigten Chloridlösungen, die dritte Rubrik (III) die Menge der Chloride, welche zur Lösung von 1 Th. Chlorsilber erforderlich ist.

Chloride	I.	II.	III.
Chlorbarium	0,10	0,0143	6993
Chlorstrontium	0,59	0,0884	1185
Chlorcalcium	0,65	0,0930	1075
Chlornatrium	0,68	0,0950	1050
Chlorkalium	0,33	0,0472	2122
Chlorammonium	1,10	0,1575	634
Chlormagnesium	1,20	0,1710	584
Salzsäure (1,165 spec. Gew.) .	2,10	0,2980	336

Sämmtliche Versuche sind bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen worden. Wie sich aus der Zusammenstellung der Resultate ergiebt, könnte vorzugsweise nur die Auflöslichkeit des Chlorsilbers in Chlorammonium, Chlormagnesium und in Salzsäure als einigermaassen von Einfluss auf die Silberprobirmethode in Betracht kommen. Die Angaben beziehen sich zwar, wie schon oben bemerkt, auf kalt gesättigte Lösungen; wenn aber auch bei grosser Verdünnung der Flüssigkeit die Löslichkeit des Chlorsilbers wesentlich verringert erscheint, so wird doch immerhin die Einwirkung des Chlor-

1) Aug. Vogel, Buchner's Repertor. 1874 XXIII p. 335; Chem. Centralbl. 1874 p. 578; Polyt. Centralbl. 1874 p. 665; Bull. de la soc. chim. XXII Nr. 11 p. 503.
2) Mulder, Die Silberprobirmethode, Leipzig 1859.

ammoniums und des Chlormagnesiums auf Chlorsilber auch bei weiterer Verdünnung schwerlich gleich Null zu setzen sein. Die nach dem hier befolgten Verfahren gefundene Löslichkeit des Chlorsilbers in concentrirter Salzsäure ist etwas geringer, wie sie von Pierre (1 : 200) angegeben wird. Immerhin aber muss auch hiernach die quantitative Bestimmung des Silbers mit Salzsäure statt durch Kochsalzlösung ganz und gar ausgeschlossen bleiben. Dies ergiebt sich auch noch aus den ferneren Versuchen, welche die Einwirkung der Salzsäure in verschiedenen Verdünnungen und bei der Kochhitze zum Gegenstande haben. In der folgenden Zusammenstellung haben die Spalten I, II und III dieselbe Bedeutung wie oben.

	I.	II.	III.
Salzsäure (1,165 spec. Gew.) mit 10 Kubikcentim. Wasser verdünnt	0,8	0,056	1785
Salzsäure mit 20 Kubikcentim.	0,4	0,018	5555
Salzsäure mit 30 „	0,25	0,0089	11235
Salzsäure mit 50 „	0,15	0,0035	28571
Salzsäure 10 Kubikcentim. in der Kochhitze	4,00	0,56	178

Man erkennt hieraus, dass die Löslichkeit des Chlorsilbers in Salzsäure mit deren Concentration in ganz bestimmtem Verhältnisse steht, und dass dieselbe beim Kochen der Salzsäure wesentlich erhöht ist. Die Concentration der kalt gesättigten Lösungen ist wie begreiflich nach der Natur des Chlorides eine verschiedene, was auf die Lösung des Chlorsilbers kaum ohne Einfluss bleibt und zum Theil die Differenzen der zur Auflösung des Schwefelsilbers nöthigen Mengen der einzelnen Chloride erklären dürfte. Völlig wirkungslos als Lösungsmittel für Chlorsilber haben sich ergeben: Zinnchlorid, Quecksilberchlorid, Kupferchlorid, Chlorzink, Chlorcadmium, Chlornickel und Chlorkobalt. Vorläufig sind hier nur die Chloride in Betracht gezogen; über eine weitere Versuchsreihe, welche die Löslichkeit des Chlorsilbers in verschiedenen Substanzen betreffen, wobei selbstverständlich ein anderes Verfahren in Anwendung gekommen, hofft Verf. später Bericht erstatten zu können.

Antimonpräparate.

A. Terreil[1]) hat eine Reihe Versuche über die Bildung des Kermes angestellt. Zur Bereitung des Kermes auf nassem Wege kann nur Natriumcarbonat und nicht das Kaliumsalz angewendet werden; denn letzteres wirkt nicht auf Schwefelantimon ein, und es bildet sich weder Kaliumantimonsulfosalz noch Kermes. Reines Kaliumcarbonat (aus Sulfat durch Barythydrat und nachherige Behandlung mit Kohlensäure dargestellt) wirkt nicht einmal spurenweise ein, und auf dieses entgegengesetzte Verhalten des Kalium- und Natriumsalzes kann man ein Verfahren gründen, um die Gegenwart von Natrium in Kaliumcarbonat zu ermitteln. Nach dem Verf.

1) A. Terreil, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 119; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 5 p. 215.

soll man sogar die Natriummenge quantitativ bestimmen können. Bereitet man Kermes auf trocknem Wege, so ist Kaliumcarbonat vorzuziehen; denn bei Anwendung von Natriumcarbonat bleibt viel Antimon in Lösung, und man erhält eine nur geringe Ausbeute an Kermes. Calciumcarbonat greift Schwefelantimon auf feuchtem Wege nicht an; Kalkmilch löst es auf; aber die Flüssigkeit setzt nur wenig Kermes ab; bei weitem die grössere Menge Antimon bleibt als Sulfosalz in Lösung. Baryt- und Strontianhydrat sind ohne Einwirkung auf Schwefelantimon.

Wolframpräparate.

Wolframbronze. Die sogenannte Gold- und Violettbronze (wolframsaures Wolframoxyd-Alkali) wurde bisher [1]) mittelst Zinn und des geschmolzenen sauren Wolframsäuresalzes dargestellt, mit einer sehr geringen Ausbeute. H. Schnitzler [2]) erreichte nun, wie er mittheilt, die pfundweise Darstellung dadurch, dass er die Menge der Wolframsäure so sehr erhöhte, dass das gepulverte bei stärkerer Hitze in einem Tiegel geschmolzene Gemenge in eine Porzellanröhre gebracht bei schwachem Holzkohlenfeuer höchstens zusammensinterte. Die Reduktion erfolgte dann mittelst Leuchtgases in einigen Stunden. Die Ausbeute war bedeutend bei leicht zu treffendem mässigem Feuer. Die Goldbronze ist, nach genügender mehrmaliger Reinigung mit heisser Salpetersäure zur Oxydation überschüssigen Wolframoxyds und mit Natronlauge, ein im Sonnenlichte prachtvoll goldgelbes gleichmässiges Pulver. Bei stärkerer Hitze erhält die Farbe einen Stich in's Carmoisinrothe (vielleicht durch einen geringen Gehalt von Kali bedingt).

Goldpräparate.

A. v. Schrötter und Priwoznik [3]) untersuchten die Schwefelverbindungen des Goldes. Es geht aus den Versuchen hervor, dass es mit den bisher angewandten Mitteln und Verfahren nicht möglich ist, durch Fällen von Goldlösungen mit Schwefelwasserstoff, dieselben mögen sauer oder neutral, kalt oder heiss, verdünnt oder concentrirt sein, nach Belieben bestimmte Verbindungen zu erhalten. Es entstehen fast immer Niederschläge, die Gemenge von Gold oder Schwefel mit Schwefelgold sind. Auch durch Auflösen des gefällten Schwefelgoldes in einem Schwefelalkalimetalle gelingt es nicht, eine bestimmte Verbindung beider Körper zu erhalten, weil sich bei der Zersetzung der so bereiteten Lösung durch eine Säure dem Niederschlage

1) Jahresbericht 1857 p. 71; 1858 p. 242; 1863 p. 371.
2) H. Schnitzler, Dingl. Journ. CCXI p. 484; Polyt. Centralbl. 1874 p. 666; Chem. Centralbl. 1874 p. 637; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 188.
3) A. v. Schrötter u. Priwoznik, Wiener Akad. Anzeiger 1874 p. 165; Dingl. Journ. CCXIII p. 360; Chem. Centralbl. 1874 p. 579.

Schwefel beimengt, der sich ohne Zersetzung des Schwefelgoldes nicht entfernen lässt. Hieraus erklären sich die Widersprüche in den Angaben von Berzelius, Oberkampf, Levol u. A. über diesen Gegenstand.

Ueber Cassius'schen Purpur bringt H. Schnitzler[1]) folgende Notiz. Das sehr schwierige Absetzen des für die Porzellanmalerei vorzüglich geeigneten, nach der in Graham-Otto's Lehrbuch gegebenen Vorschrift mittelst Zinnsalz, Zinnchlorid und Goldchlorid erhaltenen Cassius'schen Purpurs erfolgt leicht durch genügenden Zusatz von Alkohol (ca. $^1/_{10}$ der Flüssigkeit).

Um aus goldarmen Flüssigkeiten, wie solche bei der galvanischen Vergoldung unedler Metalle sich oft massenhaft ansammeln, jede Spur von Gold wiederzugewinnen, verfährt man nach R. Böttger[2]) folgendermaassen: Man bringt die goldarmen Flüssigkeiten in Porzellangefässen zum Sieden, versetzt sie dann mit einer Lösung von Zinnoxydulnatron, und erhält sie so lange im Sieden, bis alles Gold sich in Verbindung mit Zinn als ein feiner, intensiv schwarz gefärbter Niederschlag ausgeschieden hat. Dieser wird etwas ausgesüsst und dann in Königswasser gelöst. Die hierbei erscheinende Flüssigkeit besteht aus einem Gemisch von Goldchlorid und Zinnchlorid; dampft man dieselbe vorsichtig etwas ab, verdünnt sie mit destillirtem Wasser, versetzt sie mit einer hinreichenden Quantität von weinsaurem Kalinatron (Seignettesalz) und erwärmt das Ganze, so scheidet sich jede Spur von Gold in Gestalt eines sehr zarten bräunlichen Pulvers ab, während das Zinn gelöst bleibt.

---

1) H. Schnitzler, Dingl. Journ. CCXI p. 484; Polyt. Centralbl. 1874 p. 666.

2) R. Böttger, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 296; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1241.

β) *Organische Präparate.*

Aether und ähnliche Verbindungen.

E. Erlenmeyer und A. Kriechbaumer[1]) geben eine Vorschrift zur Darstellung des Methyläthers. Methylalkohol (bezogen von dem Verein für chem. Industrie in Mainz) wurde in einem Kolben mit eingesenktem Thermometer am Rückflusskühler mit Schwefelsäure (im Verhältniss von 1,3 Alkohol zu 2 Säure) allmälig bis auf 140° erhitzt. Das schon bei 110° sich regelmässig entwickelnde Gas wird durch Natronlauge von Schwefligsäure gereinigt und in Schwefelsäure, die von kaltem Wasser umgeben ist, eingeleitet. 1 Vol. Schwefelsäure absorbirt 600 Vol. Methyläther (entsprechend einem Verhältniss von 1 Mol.-Gew. Schwefelsäure zu 1 Mol.-Gew. Methyläther). Diese Lösung oder Verbindung lässt sich beliebig lange aufbewahren und in Schwefelsäureballons transportiren. Wenn Methyläther zur Kälteerzeugung in die Eismaschine eingeführt werden soll, so hat man nur nöthig, 1 Gewichtstheil der Lösung in 1 Gewichtstheil Wasser eintröpfeln zu lassen und das in regelmässiger Entwickelung frei werdende Methyläthergas in den zu seiner Aufnahme bestimmten Behälter zu leiten. Es werden, besonders wenn man etwas erwärmt, 92 Proc. des in Schwefelsäure gelösten Aethers in Freiheit gesetzt. Tellier[2]) beschreibt ebenfalls die Darstellung dieses Aethers im Kleinen wie im Grossen.

C. E. Groves[3]) beschreibt eine einfache Methode der Darstellung von Aethylchlorür. Leitet man in eine siedende Lösung von Chlorzink in der doppelten Menge Alkohol Salzsäuregas, und versieht den Apparat mit einem Rückflusskühler, so bildet sich reines Aethylchlorür, welches entweicht, während der Alkohol so lange zurückfliesst, bis er vollständig ätherificirt ist. In gleicher Weise lassen sich Methylalkohol, Amylalkohol in die entsprechenden Chlorüre umwandeln.

---

1) E. Erlenmeyer und A. Kriechbaumer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 404; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 4 et 5 p. 227; Polyt. Centralbl. 1874 p. 790; Chem. Centralbl. 1874 p. 404.

2) Tellier, Journ. de pharm. et de chim. (4) XX p. 438; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 4 et 5 p. 226; Polyt. Centralbl. 1874 p. 909; Chem. Centralbl. 1874 p. 630.

3) C. E. Groves, Chemic. News 1874 XXIX p. 212; Journ. of the chemic. Society (2) XII p. 636; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 741; Chem. Centralbl. 1871 p. 564.

Alb. Hilger[1]) (in Erlangen) macht Mittheilungen über Amylnitrit und dessen Darstellung. In eine beliebige Quantität Amylalkohol (chemisch rein) wird bei einer Temperatur (unter dem Siedepunkt des Wassers, am besten) von 70—90° salpetrige Säure eingeleitet, die durch Einwirkung von Salpetersäure auf arsenige Säure dargestellt war. Das Einleiten des Gases kann so lange fortgesetzt werden, als der Geruch nach reinem Amylalkohol noch zu bemerken ist. Das Destillat wird möglichst rasch mit Magnesiumoxyd oder verdünnter Kalilauge geschüttelt, vollständig entwässert, mit Anwendung von Chlorcalcium und hierauf unter Zusatz von Chlorcalcium (ohne alkalische Reaktion) und etwas Magnesiumoxyd rectificirt. Die Temperatur muss bei der Rectification gewissenhaft beobachtet werden; am besten beseitigt man die ersten Antheile des Destillates und benutzt nur das zwischen 90 und 95° übergegangene Destillat, welches auf diese Weise vollständig säurefrei erhalten wird. Auf diese Weise wird ein Produkt erhalten, welches vollständig frei von Säure ist, blassgelb von Farbe, mit charakteristischem, eigenthümlichem Geruche versehen, einem Siedepunkte von 94 bis 95° C. und einem spec. Gewichte von 0,902—0,9026. Die leichte und verhältnissmässig rasche Zersetzbarkeit des Amylnitrit zeigte sich in einer Probe, welche ca. 5 Monate unter zeitweiligem Oeffnen des Gefässes stehen geblieben war. Die Säurebildung tritt sehr rasch ein und zwar zunächst salpetrige Säure und Salpetersäure; letztere wirkt oxydirend und erzeugt Valeriansäure nebst valeriansaurem Amyl, ausserdem ist Amylalkohol unter den Produkten der Zersetzung. Blausäure in grösseren Mengen bei der freiwilligen Zersetzung nachzuweisen, gelang nicht. Das Präparat, welches Gelegenheit bot, die eben genannten Veränderungen zu beobachten, verhielt sich bei der fractionirten Destillation folgendermaassen: Die Temperatur stieg beim Erwärmen ziemlich rasch über 100° C.; wenig Amylnitrit war demnach vorhanden. Bei 130—132° C. hielt sich die Temperatur längere Zeit constant, was die Gegenwart von Amylalkohol entschieden beweist; dann war ein weiterer Stillstand im Steigen der Temperatur bei 147° C. zu bemerken. Das hier erhaltene Destillat zeigte den charakteristischen Geruch des Amylnitrites, dessen Siedepunkt Hoffmann zu 148° C. angiebt, während Richter von 137° Siedepunkt spricht. Endlich trat eine abermals rasche Temperatursteigerung ein bis 180—190°; es war der charakteristische Geruch des valeriansauren Amyl in hohem Grade vorhanden. Die vorliegenden Resultate beweisen zur Genüge, dass das Amylnitrit unendlich rasch der freiwilligen Zersetzung unterworfen ist und dessen Wirkungen in Folge dessen unter Umständen von sehr zweifelhaftem Erfolge begleitet sein werden. Vor Allem ist Zutritt von Feuchtigkeit nicht geeignet, die Zersetzung aufzuhalten, aus welchem Grunde auch nach des Verf.'s Meinung die Aufbewahrung dieses Präparates in unseren Officinen am besten mit kleinen Zusätzen von Chlorcalcium (ausgeglüht und frei von alkalischer Reaktion) und gebrannter Magnesia geschehen wird. Bei dem Ankaufe des Präparates

---

1) Alb. Hilger, Archiv der Pharm. (3) IV p. 485; Chem. Centralbl. 1874 p. 424.

ist eine Prüfung auf freie Säure jedenfalls die erste Arbeit und eine Probe auf die Qualität der freien Säure empfehlenswerth. Durch Schütteln mit Wasser können salpetrige Säure, Salpetersäure, Baldriansäure leicht entzogen werden und es bedarf nur der Anwendung der speciellen Reagentien. E. Rennard[1]) verwirft zur Darstellung des Amylnitrits ebenfalls die Anwendung von Salpetersäure. Er empfiehlt die Anwendung von Untersalpetersäure, welche aus Stärke oder Zucker durch Salpetersäure gewonnen wird.

Aetherische Oele.

Das ätherische Oel des Löffelkrautes (*Cochlearia officinalis*) wurde von A. W. Hofmann[2]) synthetisch dargestellt. Die Zusammensetzung dieses Oeles wurde bereits früher von dem Verf.[3]) bestimmt und gleich $C_5H_9NS = \left.\begin{matrix} C_4H_9 \\ CS \end{matrix}\right\} N$ gefunden, wonach es als das Senföl der Butylreihe aufzufassen ist. Diese Zusammensetzung wurde von dem Verf. durch neuere Versuche bestätigt. Mit wässerigem Ammoniak erhielt man den Sulphoharnstoff, C_5H_9NS,NH_3, und endlich wurde die dem Löffelkrautöle entsprechende Aminbase dargestellt und untersucht. Zu dem Ende wurde das rohe Oel mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt. Es erfolgte eine lebhafte Reaktion, in der sich zunächst Sulphokohlenoxyd und später schweflige Säure entwickelte; reichliche Kohlenausscheidung zeigte, dass das Löffelkrautöl neben Butylsenföl noch andere Verbindungen enthält. Es entstand ein Aminsulphat, aus dem die Base leicht durch Alkali abgeschieden werden konnte. Durch Behandlung mit Kaliumhydrat und schliesslich durch längere Berührung mit frisch gepresstem Natriumdrahte wurde eine farblos durchsichtige, sehr bewegliche Flüssigkeit erhalten, welche bei 63° siedete. Die Analyse ergab die Formel des Butylamins, welches, mit Schwefelkohlenstoff und Quecksilberchlorid behandelt, wieder ein Senföl lieferte, dessen Sulphoharnstoff genau den Schmelzpunkt des aus dem Löffelkrautöle dargestellten (134°) besass. Hieran schliessen sich Versuche zur Erörterung der Frage, von welchem der vier isomeren Butylalkohole das Cochleariaöl sich ableite. Die Synthese gelang, als man den secundären Butylalkohol, das Methyläthylcarbinol, als Ausgangspunkt wählte.

A. W. Hofmann[4]) untersuchte ferner das ätherische Oel der

---

1) E. Rennard, Schweiz. Wochenschrift für Pharm. 1874 p. 315; Chem. Centralbl. 1874 p. 424.

2) A. W. Hofmann, Monatsbericht der Berl. Akad. 1874 p. 305; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 508; Chem. Centralbl. 1874 p. 340; Chemic. News 1874 XXX Nr. 767 p. 65; Bullet. de la soc. chim. XXII Nr. 8 et 9 p. 364.

3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1869 p. 102; Chem. Centralbl. 1869 p. 965.

4) A. W. Hofmann, Monatsbericht der Berl. Akad. 1874 p 317; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 518; Chem. Centralbl. 1874 p. 343; Chemic. News 1874 XXX Nr. 767 p. 65; Bullet. de la soc. chim. XXII Nr. 8 et 9 p. 378.

Kapuzinerkresse (*Tropaeolum majus*). Der bei 226⁰ (corr. 231,9⁰) siedende Bestandtheil dieses Oeles bildet eine farblose, stark Licht brechende aromatische Flüssigkeit, welche bei 18⁰ das spec. Gewicht 1,0146 besitzt; mit Natrium erhitzt, liefert es reichliche Mengen von Cyan, mit Alkali geschmolzen und selbst beim Kochen mit alkoholischem Kali entwickelt es Ströme von Ammoniak. Die Analyse zeigte, dass dieses Oel ein Nitril und zwar das Nitril einer Toluylsäure C_8H_7N ist, und zwar erwies es sich bei näherer Untersuchung als identisch mit dem von Cannizzaro durch Kochen von Benzylchlorid mit alkoholischem Kali erhaltenen Nitril der α-Toluylsäure (Phenylessigsäure). Wie A. W. Hofmann[1]) gefunden, besteht das ätherische Oel der Gartenkresse (*Lepidium sativum*) ebenfalls aus dem Nitril der Phenylessigsäure.

A. W. Hofmann[2]) analysirte endlich auch das ätherische Oel der Brunnenkresse (*Nasturtium officinale*). Der bei 253,5⁰ (corr. 261⁰) siedende Antheil des Oeles wurde analysirt und ergab die Formel C_6H_9N. Das Oel erwies sich demnach als ein Homologes des Tropäolumöles. Um seine Constitution festzustellen, wurde die entsprechende Säure daraus dargestellt. Dieselbe ist sowohl in Alkohol als auch in Aether sehr löslich, schwer löslich in Wasser. Aus wässeriger Lösung schied sie sich in feinen zarten Nadeln aus, welche in einzelnen Fällen die Länge fast eines Decimeters erreichten. Der Schmelzpunkt von 47⁰ charakterisirte die Substanz alsbald als die vielnamige Säure, welche von Erlenmeyer und Alexejeff (1862) unter den Reduktionsprodukten der Zimmtsäure entdeckt und als Homotoluylsäure beschrieben, A. Schmidt (1864) aus der Bromzimmtsäure erhalten und Cumoylsäure genannt und von Swarts endlich (1867) als secundäres Produkt bei der Synthese der Zimmtsäure aus Bromstyrol und Kohlensäure mittelst Natrium gewonnen und als Hydrozimmtsäure bezeichnet worden ist, und welcher ihrer Constitution nach der Name Phenylpropionsäure zukommt. Das Nasturtiumöl ist hiernach das Nitril dieser Säure.

R. Nietzki[3]) untersuchte das ätherische Oel des Dills (*Anethum graveolens*) und fand darin

10 Proc.	Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$	(Siedepunkt	155—160⁰)
60 „		(„	170—175⁰)
30 „	Carvol $C_{10}H_{14}O$	(„	225—230⁰)

R. Nietzki[4]) fand, dass das ätherische Oel der Wurzel der *Spiraea ulmaria* nicht, wie Wicke angegeben, salicylige Säure sei, sondern vielmehr ein Ester der Salicylsäure und wahrscheinlich identisch mit dem Gaultheriaöl.

---

1) A. W. Hofmann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1293.

2) A. W. Hofmann, Monatsbericht der Berl. Akad. 1874 p. 320; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 520; Chem. Centralbl. 1874 p. 343; Chemic. News 1874 XXX Nr. 767 p. 65.

3) R. Nietzki, Archiv der Pharm. 1874 I p. 317.

4) R. Nietzki, Archiv der Pharm. 1874 I p. 429.

In dem ätherischen Oele der Wurzel der *Arnica montana* fand Otto Siegel[1]) Phlorylisobutyrat (das etwa den fünften Theil des Oeles ausmacht), den Methylester des Thymohydrochinons und den Methylester eines Phlorols.

Das Calmusöl (von *Acorus Calamus*) wurde von A. Kurbatow[2]) untersucht [3]). Die Untersuchung erstreckte sich auf den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ von 0,879 spec. Gewicht, der bei 158—159° siedet und sich mit trockner Salzsäure zu einer krystallinischen Masse verbindet.

Vanillin.

Ferd. Tiemann und Wilh. Haarmann[4]) (in Berlin) veröffentlichten eine, wie es scheint, in wirthschaftlicher Hinsicht sehr bedeutungsvolle Arbeit über das Coniferin und seine Umwandlung in das aromatische Princip der Vanille. Das Coniferin wurde von W. Kubel[5]) zuerst in reinem Zustande dargestellt, und das später von Th. Hartig sogenannte Abietin mit demselben identisch gefunden. Die Verff. haben die von Kubel begonnenen Untersuchungen von Neuem aufgenommen. Sie beschreiben die Darstellung und die Eigenschaften des Coniferins. Die Zusammensetzung entspricht am besten der Formel $C_{16}H_{22}O_8 + 2\,H_2O$. Durch Emulsin spaltet sich die Substanz in Zucker und in eine in Aether lösliche krystallinische Verbindung nach

$$C_{16}H_{22}O_8 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{10}H_{12}O_3.$$

Dieses Spaltungsprodukt geht, wenn man seine Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt, in einen weissen, flockigen, amorphen Niederschlag, wahrscheinlich eine polymere Verbindung des ersteren über. Das krystallinische Spaltungsprodukt, welches in reinem Zustande und frisch dargestellt, vollständig geruchlos ist, nimmt nach einiger Zeit einen schwachen, aber charakteristischen Vanillegeruch an. Derselbe Geruch tritt auf, wenn man das krystallisirte oder das auf die eine oder die andere Weise erhaltene amorphe Spaltungsprodukt, also auch Coniferin mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt und wird noch deutlicher, wenn man an Stelle der Schwefelsäure ein Oxydationsgemisch aus Kaliumdichromatlösung und Schwefelsäure anwendet. Die Verff. haben auf letzterem Wege die riechende

---

1) Otto Siegel, Annal. der Chemie u. Pharm. CLXX p. 345; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 11 p. 511.

2) A. Kurbatow, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1873 p. 1210; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 7 p. 325.

3) Vergl. Schnedermann, Annal. der Chemie u. Pharm. XLI p. 374.

4) F. Tiemann und W. Haarmann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 608; Polyt. Centralbl. 1874 p. 989; Compt. rend. LXXVIII p. 1365; Chemic. News 1874 XXX Nr. 762 p. 3; Nr. 768 p. 82; Chem. Centralbl. 1874 p. 356; Bullet. de la soc. chim. XXII Nr. 8 et 9 p. 385. (Das Verfahren der künstlichen Darstellung des Vanillins wurde im Königreich Preussen patentirt am 25. März 1874.)

5) W. Kubel (1866), Journ. für prakt. Chemie XCVII p. 243.

Substanz, das Vanillin, rein dargestellt. Dieselbe bildet schöne weisse, meist sternförmig gruppirte Nadeln, welche in hohem Grade den charakteristischen Geruch und Geschmack der Vanille besitzen. Die Krystalle schmelzen bei 80—81° (uncorr.), sind leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer löslich in kaltem und leichter löslich in heissem Wasser. Die Formel entspricht $C_8H_8O_3$. Verschiedene Salze wurden untersucht, welche sämmtlich nach der Formel $C_8H_7RO_3$ zusammengesetzt sind. Ein Bromsubstitutionsprodukt $C_8H_8BrO_3$, ebenso ein Jodsubstitutionsprodukt wurden dargestellt. Das Vanillin ist identisch mit den auf der Aussenfläche der Vanilleschoten sich ausscheidenden glänzenden weissen Nadeln [1]). Hieran schliessen die Verff. Mittheilungen über Beziehungen des Vanillins zu anderen bekannten Kohlenstoffverbindungen und die Constitution desselben, woraus sich auch die Constitution des Coniferins ergiebt. Dasselbe ist ein Glykosid, welches durch die Vereinigung der Moleküle des Traubenzuckers und des Methyl-Aethyläthers des Protocatechusäurcaldehyds unter Austritt von Wasser entstanden ist [2]). (Nach einer Notiz von A. W. Hofmann [3]) haben die Entdecker bereits eine Fabrik zur Herstellung des Vanillins errichtet. Der Saft eines Baumes von mittlerer Grösse liefere Vanillin im Werthe von 100 Frcs.)

Bei der grossen Wichtigkeit der künstlichen Darstellung des Vanillins aus einheimischen Pflanzen ist folgender Bericht von Gehe u. Co. über den Vanillehandel (1874) [4]) von hohem Interesse. Für die hohen Preise der Vanille könnte eine Ermässigung in Aussicht stehen, falls die patentirte Darstellung des Vanillins auf dem Wege der chemischen Synthese sich bewähren und nicht durch anhängende andere Eigenschaften beeinträchtigt werden sollte. Bei grosser Zunahme des Verbrauches war der Werth dieses Artikels fortwährend im Steigen. Die Importeure in London, Bordeaux und Hamburg haben übereinstimmend das System angenommen, dem Markte stets weniger darzubieten als verlangt wird und nur kleine Mengen mit hohen Taxforderungen in Auction zu verkaufen. Die Folge war fortgesetztes Emporbringen der Preise, die jetzt auf eine Höhe, wie seit Jahren nicht, hinaufgeschraubt sind. Mauritius-(Bourbon oder Réunion-)Vanille war vorherrschend und bietet in den Mittelsorten jetzt gute Auswahl, da der Rest der letzten Ernte soeben herein gekommen. Mexicanische Vanille zeigte schwächere Zufuhr und war nur wenig angeboten, daher ohne sonderlichen Einfluss auf den Stand der

---

1) Nachträglich sei angeführt, dass B. Carles 1872 eine Untersuchung über das Vanillin, das er Vanillasäure nennt, ausgeführt hat. Vergl. Bullet. de la soc. chim. 1872 XVII p. 12; Chem. Centralbl. 1872 p. 533.

2) *Aeltere Literatur über das Vanillin:* L. Bley, Archiv der Pharm. XXXVIII p. 132; Vée, Journ. de pharm. (3) XXXIV p. 412; Gobley, ibid. XXXIV p. 401; Stokkebye, Wittstein's Vierteljahrsschrift für prakt. Pharm. XIII p. 481; A. Husemann und Th. Husemann, Die Pflanzenstoffe, Berlin 1871 p. 1038.

3) A. W. Hofmann, Compt. rend. LXXIX p. 523; Chem. Centralbl. 1874 p. 652.

4) Drogen-Bericht vom Monat April 1874 von Gehe u. Co. in Dresden p. 47.

Preise. Der Verbrauch Nordamerika's war bei einem Einfuhrquantum via New-York von nur 10,177 Pfund ein mässiger. Dagegen empfing Frankreich

1869:	4,447 Kilo	aus Mexico,
	15,948 „	von Isle de la Réunion,
	9,935 „	aus andern Ländern.
	30,330 Kilo	zusammen zum Durchschnittspreise von 80 Frcs pro Kilo.
1870:	17,696 Kilo	aus den Niederlanden,
	6,402 „	von Mexico,
	10,323 „	von Isle de la Réunion,
	6,297 „	von andern Ländern.
	40,718 Kilo	zum Durchschnittspreise von 80 Frcs. pro Kilo.
1871:	6,898 Kilo	von Mexico,
	18,261 „	von Isle de la Réunion,
	— „	von den Niederlanden,
	4,353 „	von andern Ländern.
	29,507 Kilo	zum Durchschnittspreise von 100 Frcs pro Kilo.

Dies markirt den Beginn des Steigens des Vanille-Preises mit 1871, bestätigt den Rückgang der Vanille-Ablieferungen von Mexico, welches früher alle Vanille fast allein geliefert, sowie den Aufschwung der Vanille-Cultur auf Isle de la Réunion, und weist endlich mit der 1870 stattgefundenen Zufuhr aus den Niederlanden die Mitbewerbung Java's nach, welche mit dem damaligen niedrigen Vanille-Preise à 80 Frs. aufhörte, aber zu der Hoffnung berechtigt, dass bei den nunmehrigen hohen Preisen Java die Vanille-Cultur wieder aufnehmen könnte [1])."

Peucedanin.

H. Hlasiwetz und H. Weidel [2]) haben sich mit der Ermittelung der Constitution des Peucedanin's (oder Imperatorin's) befasst. In alkoholischer Lösung mit Salzsäure zersetzt, giebt es Chlormethyl und Oroselon:

$$C_{16}H_{16}O_4 \text{ oder } \underbrace{C_{14}(CH_3)_2H_{10}O_4}_{\text{Peucedanin}} + 2\,HCl = \underbrace{2\,CH_3Cl}_{\text{Chlormethyl}} + \underbrace{C_{14}H_{12}O_4}_{\text{Oroselon}}$$

1) Ueber die Vanille als Waare vergleiche ferner Jul. Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches. Leipzig 1873 p. 787. (Wie behauptet wird, soll man in der Parfümerie von Paris ernstlich daran denken, die bekannte Thatsache, dass nach dem Genuss der flüchtigen Oele der Coniferen und des Copaivabalsams der Harn einen intensiven *Veilchengeruch* annimmt, wirthschaftlich auszubeuten. Haben die Franzosen H. Heine's Spottverse (Deutschland 1844, Caput XI) gelesen?:

„Birch-Pfeiffer tränke Terpentin,
Wie einst die römischen Damen,
Man sagt, dass sie dadurch den Urin
Besonders wohlriechend bekamen.")

2) H. Hlasiwetz und H. Weidel, Annal. der Chem. u. Pharm. CLXXIV p. 67—86.

Das Oroselon giebt beim Behandeln mit Kalihydrat unter Wasseraufnahme Essigsäure und Resorcin:

$$\underbrace{C_{14}H_{12}O_4}_{\text{Oroselon}} + 2\,H_2O = \underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Essigsäure}} + \underbrace{2\,C_6H_6O_4}_{\text{Resorcin.}}$$

Salicylsäure *).

Die Salicylsäure (Oxybenzoësäure) $C_7H_6O_3$ oder $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CO,OH \\ OH \end{array} \right.$ ist nun, Dank den Forschungen H. Kolbe's, in die Reihe der technisch wichtigen Präparate getreten.

Diese Säure wurde von Piria 1838 [1]) durch Oxydation des Salicylhydrürs erhalten und später (1844) von Cahours [2]) aus dem Wintergrün- oder Gaultheriaöl (zum grössten Theil aus dem Methylester der Salicylsäure bestehend) ausgeschieden. Gerland [3]) erhielt sie durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Anthranilsäure, eine Bildungsweise, welche insofern für die Entwickelungsgeschichte der Salicylsäure von Belang ist, als Kolbe [4]) durch sie veranlasst wurde, im Hinblick auf die leichte Zersetzbarkeit der Salicylsäure in Phenol und Kohlensäure die Ansicht auszusprechen, die Zusammensetzung derselben möge der Aetherkohlensäure analog sein. Die Salicylsäure wurde in der That von Kolbe und Lautemann [5]) synthetisch dargestellt, indem man Kohlensäure in Phenol einleitete, während sich Natrium in demselben auflöst:

$$C_6H_5NaO + CO_2 = C_7H_5NaO_3.$$

Das Verfahren H. Kolbe's (in den meisten Ländern patentirt) besteht in der Einwirkung von Kohlensäure auf Phenol oder Kresol oder ein Gemisch beider in Gegenwart von Alkalien oder alkalischen Erden oder eines Gemenges beider. Wird z. B. Metakresol mit überschüssigem Aetzalkali (man nimmt ein Gemenge gleicher Moleküle Aetzkali und Aetznatron) geschmolzen, so findet Salicylsäurebildung unter gleichzeitiger Einwirkung von Wasserstoffgas statt:

$$C_7H_8O + 2\,KOH = C_7H_4K_2O_3 + 3\,H_2.$$

---

1) Piria (1838), Annal. de chim. et de phys. LXIX p. 298; Annal. der Chemie u. Pharm. XXX p. 151; XCIII p. 262.

2) Cahours (1844), Annal. de chim. et de phys. (3) X p. 327; XXVII p. 5; Annal. der Chemie u. Pharm. XLVIII p. 61; Journ. für prakt. Chemie XXIX p. 197.

3) Gerland (1852), Chem. Soc. Quarterly Journ. V p. 133.

4) H. Kolbe (1853), Annal. der Chemie u. Pharm. LXXXVI p. 148.

5) H. Kolbe und Lautemann, Annal. der Chemie u. Pharm. CXIII p. 125; CXV p. 201.

Bei Anwendung von Phenol ist (nach dem französischen Patente) das Darstellungsverfahren [1]) nun folgendes: Das Phenol und die festen Hydrate der Alkalien oder alkalischen Erden werden in einer Retorte von Eisen, Glas oder einem andern geeigneten Stoffe erwärmt und dabei die Temperatur einige Zeit lang auf 185° C. erhalten, um alles Wasser und das überflüssige Phenol zu verjagen, das man in geeigneten Gefässen auffängt. Dann leitet man in die Retorte reine trockene Kohlensäure. Dabei bildet sich rasch Salicyl- oder Paraoxybenzoësäure. Die Temperatur darf schliesslich bis über 200° C. steigen. Die Masse wird allmälig compact und die Operation ist beendet, wenn fast kein Phenol mehr überdestillirt. In etwas anderer Weise lässt sich das Verfahren auch so ausführen, dass man zuerst in einer Schale über mässigem Feuer die Verbindung der Alkalien oder alkalischen Erden oder eines Gemisches beider mit dem Phenol darstellt, und allmälig unter lebhaftem Umrühren erwärmt, bis die Masse vollständig wasserfrei und für die nächste Operation bereit ist. Dann bringt man dieselbe in die Retorte und behandelt sie in der Wärme mit einem anhaltenden Strom trockener Kohlensäure. Dabei bilden sich die entsprechenden Salze der Salicyl- oder Paraoxybenzoësäure oder beider, während das Phenol im Recipienten condensirt wird. In beiden Fällen wird nach Beendigung der Operation der in der Retorte befindliche Rückstand mit Wasser ausgezogen und die Salicyl- oder Paraoxybenzoësäure durch Salzsäure oder eine andere passende Säure gefällt.

Die Salicylsäure ist einer ausgedehnten Anwendung fähig. Sie kann verwendet werden zum Violettfärben, Schwarzfärben und zur Tintenbereitung; ferner in der Parfümerie (künstliches Wintergrünöl), als fäulniss- und gährungsfähiges Mittel (z. B. zur Desinfection von Wunden, zur Präservirung von Fleisch, zur Fernhaltung von Pilzbildung auf Fruchtsäften, zur Sistirung der Gährung von Wein und Bier) und zur Darstellung von künstlichem Rosenwasser [2]), als Surrogat der Benzoësäure in der Anilinblaufabrikation etc. etc.

Valeriansäure.

Pierre und Puchot [3]) empfehlen als die beste Methode der Darstellung von Valeriansäure (Isovaleriansäure) nicht den Gährungsamylalkohol (Isobutylcarbinol) sofort zu Valeriansäure zu oxydiren, sondern nur zu Amylvalerat. . Man soll folgendermaassen verfahren: In eine Mischung aus $3^1/_2$ Kilo Wasser, 1 Kilo gepulvertes zweifach chromsaures Kali und 1 Liter (825 Grm.) gereinigten Amylalkohol bringt man allmälig und unter beständigem Umrühren 1400 Grm. Schwefelsäure, die zuvor mit 800 Grm. Wasser verdünnt worden ist. Das Mischgefäss wird in kaltes Wasser gesetzt

1) Vergl. H. Kolbe, Journ. für prakt. Chemie X p. 89; Dingl. Journ. CCXIII p. 165; CIV p. 132; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1248.

2) Vergl. Jahresbericht 1856 p. 260.

3) Pierre und Puchot, Annal. de chim. et de phys. (4) XXIX p. 228; Archiv der Pharm. 1874 I p. 540.

und die Mischung stets auf 11—12° erhalten; ist alle Säure eingetragen, bedeckt man das Gefäss gut und überlässt 24 Stunden der Ruhe. Es bildet sich am Boden eine Krystallisation von Chromalaun, ein Nebenprodukt, welches bei der Fabrikation im Grossen einen guten Theil der Kosten deckt. An der Oberfläche der Flüssigkeit scheidet sich eine leichtere Schicht aus, welche baldriansaures Amyloxyd ist, gemengt mit geringen Mengen unzersetzten Amylalkohol, Baldrianaldehyd und freier Baldriansäure. Man nimmt den Aether, welcher stets violett gefärbt erscheint, ab (er beträgt bei gut geleiteter Operation 82—85 Proc. vom angewandten Amylalkohol, der Rechnung nach müsste man 97 Proc. erhalten), destillirt ihn und fängt das bei 175—192° übergehende für sich auf, was dann fast reines baldriansaures Amyloxyd ist. Der gereinigte Aether wird nun mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat zersetzt, auf 1000 Theile Aether 400 Theile Kali in 200 Theilen Wasser gelöst; man nimmt die Zersetzung in einer Retorte vor und bringt den Aether nur ganz allmälig zum Kali (es erfolgt sehr starke Erwärmung, die sich bis zur Explosion steigern kann). Ist aller Aether eingetragen, giebt man etwas Wasser zu und destillirt bei gelinder Wärme den regenerirten Alkohol ab; die concentrirte Lösung von baldriansaurem Kali wird darin ausgegossen und bei gelinder Wärme vollständig zum Trocknen gebracht, dann mit der nöthigen Menge Schwefelsäure zersetzt und die abgeschiedene Säure rectificirt. Verff. geben als Siedepunkte für reines Baldriansäuremonohydrat 178° bei 760 Millim. Barometerstand an, was etwas höher ist als andere Forscher angegeben (Delffs 174°, Kopp 175°,8).

Weinsäure.

Jungfleisch[1]) macht Mittheilungen über die Mutterlaugen von der Fabrikation der Weinsäure. Wenn bei dieser Fabrikation die Weinsäure längere Zeit einer höheren Temperatur ausgesetzt wird, so enthalten die Mutterlaugen reichliche Mengen von inactiver Weinsäure und eine kleine Quantität Traubensäure. Wenn dagegen das Abdampfen der sauren Flüssigkeiten bei niederer Temperatur im Vacuum vorgenommen wird, so findet sich in den Mutterlaugen keine Spur von inactiver Säure.

Oxalsäure.

J. Dale[2]) (in Manchester) liess sich eine Verbesserung in dem Verfahren der Darstellung der Oxalsäure[3]) (für England) patentiren,

---

1) Jungfleisch, Bullet. de la soc. chim. XXI p. 146; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 186; Polyt. Centralbl. 1874 p. 470; Chem. Centralbl. 1874 p. 295.

2) J. Dale, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 8 p. 377; Chemic. News 1874 XXX Nr. 762 p. 10; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 192; Polyt. Centralbl. 1874 p. 393.

3) Jahresbericht 1858 p. 119, 427; 1862 p. 515; 1864 p. 492; 1873 p. 428.

die darin besteht, dass man das Sägemehl zum Fortschaffen der die Cellulose begleitenden Unreinigkeiten vor dem Erhitzen mit Aetzalkalien mit Kali- oder Natronlauge behandelt.

Tessié du Motay[1]) liess sich (in Frankreich) ein Brevet geben auf die Fabrikation der Oxalsäure. Der Patentinhaber geht von dem Rübenmark aus, das er mit Aetzalkalien in gleicher Weise behandelt, wie es mit der Cellulose nach dem gewöhnlichen Verfahren der Oxalsäuredarstellung der Fall ist.

Bernsteinsäure.

Bourgoin[2]) bestimmte die Löslichkeit der Bernsteinsäure in Wasser. 100 Th. Wasser hatten an Säure gelöst

bei	0°	2,88 Th.	bei	35,5°	12,29 Th.
„	8,5°	4,22 „	„	40,5°	15,37 „
„	14,5°	5,14 „	„	48,0°	20,28 „
„	17,0°	5,74 „	„	78°	60,77 „
„	27,0°	8,44 „	„	100°	120,18 „

Glycerin.

Ueber die Darstellung des Glycerins theilen wir aus einem von E. Schering[3]) (Director der chemischen Fabrik auf Actien in Berlin) gehaltenen Vortrage Folgendes mit. Rohglycerin wird bei der Darstellung von Stearin als Nebenprodukt gewonnen. Früher liess man die dünnen Glycerinlaugen weglaufen; jetzt thut dies aber wohl keine Fabrik mehr, da der Artikel ein werthvoller und viel gefragter geworden ist. Es werden verschiedene Methoden, die Fette zu zersetzen, angewendet: 1) Vollständige Verseifung mittelst Aetzkalks; Glycerin scheidet sich ab und wird eingedampft mit dem überschüssigen Kalk. 2) Die Fette werden mit einigen Procenten Schwefelsäure einer höheren Temperatur ausgesetzt; das sich hierbei ausscheidende Glycerin enthält viel Glycerinschwefelsäure. 3) Die Fette werden ohne jeglichen Zusatz durch überhitzte Wasserdämpfe zersetzt, und die Fettsäuren sowohl als das Glycerin abdestillirt.

Zum Reinigen sowohl als zum Destilliren eignet sich das schon einmal destillirte Glycerin am besten; es enthält wenig Fett und Buttersäure und hat den süsslichen Geruch des Glycerins; man hat nicht erst die fremden organischen Säuren, den Aetzkalk oder die Schwefelsäure zu beseitigen. Um nun aus dem rohen Glycerin gereinigtes (*Glycerin. depuratum album*) darzustellen, behandelt man dasselbe, wenn es kalkhaltig ist, mit Kohlensäure, dann zur Austreibung der Buttersäure mit überhitztem Wasserdampf, bringt

1) Tessié du Motay, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 6 p. 287.

2) Bourgoin, Compt. rend. LXXVIII p. 195; Chem. Centralbl. 1874 p. 120.

3) E. Schering, Industrie-Blätter 1874 Nr. 27; Dingl. Journ. CCXIII p. 117; Polyt. Centralbl. 1874 p. 991.

es auf Thierkohle und dampft es nach vollständiger Entfärbung, die oft, je nach der Qualität der Rohwaaren, 2 bis 3 Wochen dauert, im Vacuum ein. Hat man es mit Glycerin zu thun, worin Schwefelsäure enthalten ist, so muss man dasselbe verdünnen und heiss mit kohlensaurem Baryt behandeln; die Glycerinschwefelsäure zersetzt sich nicht leicht und giebt mit Baryt eine lösliche Verbindung. Das *Glycerin. depur.* enthält immer mehr oder weniger grosse Mengen von Chlor, Schwefelsäure, Fettsäure, Kalk etc. und hat meistens einen Nebengeruch; es ist daher zu medicinischen Zwecken nicht anzuwenden und wird hauptsächlich zum Vermischen der Seifen, des Bieres, zum Füllen von Gasuhren und zu verschiedenen anderen technischen Zwecken verwendet.

Glycerin. pur. destillat. Rohes Glycerin wird in einer Destillirblase mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben, wobei man die grösste Aufmerksamkeit anwenden muss; sind die Wasserdämpfe nicht heiss genug, so destillirt es zu langsam; sind sie zu heiss, so geht das Glycerin gefärbt über und nimmt den Geruch nach Acrolein an; dabei ist es sehr schwer zu vermeiden, dass ganz geringe Mengen von Chlor oder Kalk mit übergerissen werden. Genug, es bietet dieses Präparat unendlich viel Schwierigkeit dar, und selten gelingt es, dasselbe so rein zu erhalten, dass es selbst den strengsten Anforderungen der Pharmacie entspricht; entweder ist es nicht ganz farb- oder geruchlos, oder es enthält ganz geringe Spuren von Chlor oder von Kalk.

Fournier[1]) liess sich (in Frankreich) ein Brevet geben auf die Gewinnung des Glycerins bei der Seifenbereitung. Die Fette werden mit Kalk verseift und die Kalkseife mit Sodalösung behandelt, wobei sich Calciumcarbonat und Natronseife bilden. Das Glycerin befindet sich in der wässerigen, von der Kalkseife getrennten Flüssigkeit.

Die Reinigung des rohen Glycerins geschieht nach John Casthelaz[2]) auf folgende Weise: Die hauptsächlichsten Verunreinigungen der Glycerine, wie sie aus der Verseifung und der Destillation hervorgehen, sind Kalksalze und fette Säuren, letztere im mehr oder weniger oxydirten Zustande, frei oder an Kalk und andere Basen gebunden, die Hauptursache der Färbung und des üblichen Geruchs der rohen Glycerine. Casthelaz wendet zur gleichzeitigen Entfernung des Kalkes und der fetten Säuren folgendes Verfahren an. Man bringt das rohe Glycerin von 28° B. durch Verdünnen mit Wasser auf 14 bis 15°, setzt 1 bis 3 Proc. schwefelsaure Thonerde — vorher in Wasser gelöst — hinzu, erhitzt zum Kochen, unterhält dasselbe eine halbe Stunde lang, lässt erkalten und beseitigt den entstandenen Niederschlag durch Filtriren oder Decantiren. Die geklärte Flüssigkeit erhitzt man hierauf abermals, und zwar nach Zusatz von 1 bis 3 Proc. kohlensaurem Kalk, filtrirt oder decantirt wiederum und verdunstet das Filtrat bis zu 28° B. Um dem so behandelten Glycerin den letzten Rest von Farbe und

---

1) Fournier, Bullet. de la soc. chim. 1873 XX Nr. 10 p. 479; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1563.

2) John Casthelaz, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 8 p. 374; Polyt. Centralbl. 1874 p. 991; Dingl. Journ. CCXII p. 530.

Geruch zu entziehen, braucht man es nur durch Beinschwarz zu filtriren. Es enthält nun allerdings noch immer ein wenig Kalk; will man auch diesen entfernen, so behandelt man es schliesslich mit $^1/_4$ bis 1 Proc. Oxalsäure, oxalsaurem Ammoniak oder dreibasisch-phosphorsaurem Kalk.

Champion und Pellet[1]) geben über die Prüfung des käuflichen Glycerins folgende Notizen. 1) *Qualitatives Verfahren.* — Das mit seinem doppelten Gewichte Wasser verdünnte Glycerin wird mit Bleiessig versetzt. Entsteht dadurch ein reichlicher und sich bald ablagernder Niederschlag, so ist es so unrein, dass es zu verschiedenen Zwecken, z. B. zur Darstellung von Nitroglycerin, nicht verwendet werden kann. Von solcher Beschaffenheit kommt meistens dasjenige rohe Glycerin vor, welches durch Behandlung der Fette mit Schwefelsäure erhalten worden ist. Seine Verunreinigungen rühren von der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Fette selbst oder deren etwaige fremdartige Materien bei hoher Temperatur (ca. 110° C.) her. Das bei der Verseifung mit Kalk gewonnene Glycerin kann auch ölsauren Kalk enthalten. Es erleidet in diesem Falle durch oxalsaures Ammoniak eine Trübung. Die Farblosigkeit des Glycerins ist keineswegs ein ausschliessliches Merkmal seiner Reinheit. Seine Reaktion gegen Lackmus und Curcuma muss neutral sein. Absichtlicher Zusatz von Glykose erweist sich durch Erwärmen mit alkalischer Kupfertartratlösung, wo im Falle der Fälschung eine Ausscheidung von rothem Kupferoxydul stattfindet.

2. *Quantitatives Verfahren.* Es umfasst die Bestimmung des Wassers, der fremden organischen Materie und des Kalkes. Die im vorigen Jahresberichte[2]) aufgeführte Tabelle giebt Aufschluss, wie viel Wasser irgend ein Glycerin von einer gewissen Dichtigkeit bei + 15° C. enthält. Zur Bestimmung der fremden organischen Materie versetzt man 50 Grm. Glycerin, welche vorher mit Wasser verdünnt worden sind, mit Bleiessig im Ueberschusse, sammelt den dadurch entstandenen Niederschlag auf einem tatrirten Filter, wäscht, trocknet, wägt, glüht, behandelt den Glührückstand mit Salpetersäure und fällt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. Aus dem Gewichte des dadurch erhaltenen schwefelsauren Bleioxydes berechnet man das des Bleioxydes, und erfährt durch Abziehen des letzteren von dem Gewichte des Bleiessig-Niederschlages die Menge der fremden organischen Materie. Letztere beträgt selten über 1 bis $1^1/_2$ Proc. Der Kalk wird auf bekannte Weise mit oxalsaurem Ammoniak bestimmt. Der Bleiessig kann auch benutzt werden, rohes Glycerin im Grossen zu reinigen. Man braucht nur, nach der Ausfällung damit, das überflüssig vorhandene Blei durch Schwefelwasserstoff zu beseitigen. Bei dem alsdann folgenden Verdunsten wird auch die anhängende Essigsäure ausgetrieben.

Glycerinsulfit, eine Lösung von schwefliger Säure (20 Proc.) in Glycerin, findet mit Recht immer mehr und mehr Anwendung zum Conserviren von Wein, Bier, Früchten etc. Seit einiger Zeit wird es unter dem

---

1) P. Champion und H. Pellet, Monit. scientif. 1872 p. 1033; Dingl. Journ. CCXI p. 399; Chem. Centralbl. 1874 p. 232.

2) Jahresbericht 1873 p. 446.

Namen Ascolin in der in Südwestdeutschland betriebenen „Weinverbesserung" verwendet. Auch in der Heilkunde ist man auf dieses zukunftsvolle Präparat aufmerksam geworden [1]).

Seife.

Marix[2]) verwerthet (nach einem englischen Patente) die Seifenwässer der Wollfabrikation in der Weise, dass er dieselben mit einer Mischung von Kaliumbichromat, Salzsäure und Salpetersäure behandelt und sodann durch Beutelfilter filtrirt, in denen die Fettsäuren zurückbleiben, die man dann wieder in Seife verwandelt.

Ueber die Anwendung der Seife in der Textilindustrie (insbesondere in der Seidenindustrie) veröffentlicht H. Vohl[3]) in Cöln a/Rh. den ersten Theil einer ausführlichen Abhandlung.

H. Vohl[4]) beschreibt die Wiedergewinnung der bei der trocknen Wäsche abfallenden Kohlenwasserstoffe.

Literatur.

1) Fr. Mohr, Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode für Chemiker, Aerzte und Pharmaceuten, Berg- und Hüttenmänner, Fabrikanten, Agronomen, Metallurgen, Münzbeamte etc. Vierte durchaus umgearbeitete Auflage. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten und angehängten Berechnungstabellen. Braunschweig 1874. Fr. Vieweg u. Sohn.

Von Fr. Mohr's berühmten Titrirbuche liegt nun die vierte Auflage vollständig vor. Bei der Herausgabe derselben sind dieselben Grundsätze leitend gewesen, wie bei der dritten (vergl. Jahresbericht 1869 p. 324). Das in der Zwischenzeit hinzugekommene Material ist sorgfältig gesichtet und an den bezüglichen Stellen eingeschaltet worden. In der Anordnung und dem Inhalt der verschiedenen Abschnitte hat keine Veränderung stattgefunden, leider hat der Verf. auch die alten Atomgewichte und die alten Formeln beibehalten, wodurch die Benutzung des Buches in den Laboratorien der Universitäten und technischen Hoch- und Mittelschulen ohne Widerrede erschwert wird. Die analytischen Arbeiten der letzten 4 bis 5 Jahre haben deutlich gezeigt, dass die Titrirmethode in ihren wesentlichen Theilen bereits abgeschlossen ist und dass sie sogleich nach ihrem Entstehen über ihre praktischen Grenzen weit hinausgegangen. Dies giebt sich auch in der neuen Auflage zu erkennen, indem eine Anzahl neuer aber nicht bewährter Methoden wieder aufgegeben werden konnte. Von hohem Werthe ist der angewandte Theil des Werkes, in welchem der Verf. Anleitung giebt zur Prüfung und Werthbestimmung der Alkalien, zur Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodaresten, der Prüfung der Gaswässer, der Düngerpräparate, der Ackererde, der Mineralwässer, des Braun-

---

1) Vergl. Drogenberichte vom Monat September 1874 von Gehe u. Comp. in Dresden p. 37.

2) Marix, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1873 p. 1273.

3) H. Vohl, Dingl. Journ. CCX p. 370.

4) H. Vohl, Dingl. Journ. CCXII p. 399; Polyt. Centralbl. 1874 p. 914; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 292.

steins, des Indigs, der Gerbsäure, des Bieres und Weines und der pharmaceutischen Präparate. *βδ.*

2) A. Payen, Handbuch der technischen Chemie. Nach der fünften Auflage der *Chimie industrielle* frei bearbeitet von Prof. F. Stohmann in Leipzig und Prof. E. Engler in Halle. II. Bd. Mit 113 Holzschnitten und 15 Kupfertafeln. Stuttgart 1874, E. Schweizerbart'sche Verlagshandlung (E. Koch).

Das wiederholt (Jahresbericht 1869 p. 324; 1870 p. 267; 1872 p. 383) besprochene Werk Payen's liegt nun vollendet vor. Das Schlussheft des II. Bandes bringt die Technologie des Weines, der Essigsäure, der Knochenkohle, die Alkoholbereitung, die Papierfabrikation, die Herstellung der Talg-, Stearin- und Wachskerzen, die Fabrikation des Paraffins und der Mineralöle (in trefflicher Bearbeitung von M. Albrecht in Aussig) und die Gasbeleuchtung (von F. Tieftrunk in Berlin bearbeitet). Das nun fertige Handbuch gehört zu den ausgewählten Werken der modernen chem.-technologischen Literatur, die unentbehrlich sind für die Bibliothek der technischen Chemiker, wie für die mittleren und höheren technischen Lehranstalten. Der Preis von 28 Rmk. für das ganze Werk ist angesichts der vortrefflichen Ausstattung, der vielen mustergültig ausgeführten Holzschnitte und Kupfertafeln kein zu hoher. *βδ.*

3) Bolley's Handbuch der technisch.-chem. Untersuchungen. Eine Anleitung zur Prüfung und Werthbestimmung der im gesammten Gewerbewesen oder der Hauswirthschaft vorkommenden und zur chem. Untersuchung geeigneten Natur- und Kunsterzeugnisse. Vierte Auflage ergänzt und bearbeitet von Emil Kopp, unter gefälliger Mitwirkung von Rob. Gnehm und Georg Wyss, Assistenten am eidgenöss. Polytechnikum. *Erste Abtheilung.* Mit 63 Holzschnitten. Leipzig 1874. Arthur Felix.

Die *neue* Auflage des mit Recht allgemein geschätzten und bewährten Bolley'schen Handbuches, dessen *erste* Abtheilung vorliegt, ist vollständig bis auf die neueste Zeit ergänzt und durch alle diejenigen Untersuchungsmethoden bereichert worden, welche der Fleiss der Analytiker und technischen Chemiker seit dem Erscheinen der letzten Auflage (vergl. Jahresbericht 1865 p. 418) zu Tage gefördert. Das Bolley'sche Handbuch ist für jeden Chemiker, der sich mit technologischen Arbeiten befasst, geradezu unentbehrlich. Nach Beendigung des Werkes werden wir nochmals auf dasselbe zurückkommen. *βδ.*

4) Handbuch der chemischen Technologie. Herausgegeben von P. Bolley und nach dem Tode des Herausgebers fortgesetzt von K. Birnbaum. Braunschweig 1874. Fr. Vieweg u. Sohn.

Die Lieferung 22 (die erste Abtheilung der dritten Gruppe des Bandes VI ausmachend) ist von J. Upmann verfasst und beschäftigt sich mit dem Schiesspulver, dessen Geschichte, Fabrikation, Eigenschaften und Proben, die Lieferung 23 (die zweite Abtheilung der vorstehenden Gruppe bildend), von E. v. Meyer bearbeitet, mit den Explosionskörpern und der Feuerwerkerei. Beide Lieferungen stehen durchaus auf der Höhe der heutigen chemischen Technologie und sind als überaus schätzbare Beiträge zur modernen technologischen Literatur zu betrachten, welche, ob ihres ansprechenden und wichtige Zeitfragen berührenden Inhaltes, auch ausserhalb des Kreises der Fachgenossen zahlreiche Freunde finden werden. R. W.

5) K. Haushofer (Professor am k. b. Polytechnicum in München), Die Constitution der natürlichen Silicate auf Grundlage ihrer geologischen

Beziehungen nach den neueren Ansichten der Chemie. Braunschweig 1874. Fr. Vieweg u. Sohn.

Die wissenschaftliche Forschung darf sich durch die Ueberzeugung von der Unerreichbarkeit des Zieles, über die Constitution der Körper, über die Lagerung der Atome jemals mit absoluter Gewissheit zu urtheilen, nicht abhalten lassen, bei jedem Fortschritt der Wissenschaft aufs Neue bewährte Hypothesen an allen einzelnen Thatsachen zu prüfen und mit dem Lichte derselben zu erhellen. Dies Verfahren muss bewirken, dass der Abstand zwischen Wahrscheinlichkeit und Gewissheit der Erkenntniss immer kleiner wird, wenn er auch nie völlig verschwindet. Durch die rastlosen Arbeiten auf dem Gebiete der Kohlenstoffverbindungen ist es den Chemikern gelungen, für grosse Reihen von Verbindungen die entsprechenden klaren Ausdrücke für deren innere Constitution zu gewinnen. Diese Ansichten, von der Beweiskraft des Experimentes getragen, haben einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erlangt. Die Durchbildung der neueren Theorien auch auf dem Gebiete der Mineralchemie genügt nicht etwa nur dem Wunsche, eine für andere Verbindungen bewährte Theorie auch unter schwierigen Verhältnissen zu prüfen, man darf auch die berechtigte Erwartung hegen, dadurch neue Aufschlüsse in dem Gebiete der chemischen Geologie zu erlangen. Das vorliegende sehr zu empfehlende Buch soll ein Versuch sein, die natürlichen Silicate, welche durch die Massenhaftigkeit ihres Auftretens und die Mannichfaltigkeit ihrer Zusammensetzung mit Recht grosses Interesse auch für den chemischen Technologen beanspruchen, eingehenden Studien über ihren inneren Bau zu unterziehen. Es verdient namentlich von Seiten der Keramiker vollste Beachtung.

6) R. Wagner, Grundriss der chemischen Technologie. Zweite vermehrte Auflage. Mit 27 Holzschnitten. Leipzig 1874. Otto Wigand.

Vorliegende zweite Auflage des Grundriss der chem. Technologie (vergl. Jahresbericht 1870 p. 267) ist wesentlich vermehrt gegenüber der ersten Ausgabe des Buches. Besondere Erweiterung erfuhren die Abschnitte über Metallurgie, über chemische Fabrikindustrie, über die Gährungsgewerbe und über die Theerfarben.

βd.

7) Fr. Mohr, Chemische Toxicologie. Anleitung zur chem. Ermittelung der Gifte. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. Braunschweig 1874.

In dem vorliegenden, sehr zu empfehlenden Buche giebt der Verf. einen Leitfaden zur Auffindung und Bestimmung von Giften. Der Praktiker wird bei Ausführung solcher Versuche sich darin Rathes erholen, das Werk wird sich ferner als Grundlage bei Vorlesungen wie für das Selbststudium als geeignet erweisen. Bei dem nahen Zusammenhange der chem. Toxicologie mit der gewerblichen Hygiene und anderen Zweigen der chemischen Technologie ist das vorliegende Buch sicherlich auch für viele Leser des Jahresberichtes von Interesse. *βd.*

8) Gustav Heppe, Die chemischen Reaktionen der wichtigsten anorganischen und organischen Stoffe. Tabellen in alphabetischer Ordnung zum Gebrauche beim Arbeiten im Laboratorium. Leipzig 1874. Ch. E. Kollmann.

Die Herausgabe eines neuen Werkes auf dem Gebiete der analytischen Chemie könnte angesichts der trefflichen und bewährten Werke, die wir über diesen Gegenstand von H. Rose, R. Fresenius, H. Will und Anderen besitzen, auf den ersten Blick als überflüssig und gewagt erscheinen, allein bei genauerem Einblick in die bis jetzt erschienenen Lieferungen des vorliegenden Werkes ergiebt sich, dass das neue Buch ganz eigenartig ist und keineswegs jenen allgemein anerkannten Werken

über analytische Chemie Concurrenz zu machen bestrebt ist, sondern dass es dieselben nur ergänzen und Denjenigen, die mit dem analytischen Gange der Hauptsache nach schon vertraut sind, als vielleicht willkommener Rathgeber zur schnellen Orientirung bei Feststellung der gewonnenen Resultate dienen soll. Während in den bisherigen Lehrbüchern der analytischen Chemie die organischen Verbindungen nur oberflächlich behandelt sind, hat es der Verf. des vorliegenden Buches unternommen, eine grössere Anzahl derselben hinsichtlich ihrer charakteristischen Reaktionen und Merkmale genauer zu beschreiben und dies in einer Form gethan, welche einen schnellen Ueberblick über dasjenige, was bei analytischen Untersuchungen zu wissen am nöthigsten ist, gestattet. Es ist dies die Tabellenform und die alphabetische Anordnung des Stoffes. Der Vollständigkeit halber sind aber nicht blos die wichtigsten organischen, sondern auch die anorganischen Verbindungen in das Buch aufgenommen worden, so dass das Werk mit völligem Rechte als ein Lehrbuch der chemischen Reaktionserscheinungen und als eine ziemlich ausführliche Charakteristik der wichtigsten Stoffe, die bei Analysen vorkommen, gelten kann. Namentlich sind auch viele weniger bekannte Reaktionen, die sich in Lehrbüchern und den betreffenden Abhandlungen in Journalen zerstreut vorfinden, gesammelt und berücksichtigt und eigene Beobachtungen und Versuche des Verf's. hinzugefügt worden. Das Werk, das wir bestens empfehlen können, wird aber nicht allein dem mit der Analyse Vertrauten bei praktischen Arbeiten die Mühe des Nachschlagens ersparen, sondern es kann auch als Leitfaden beim Unterricht in der Reagentienlehre dienen und von Anfängern in der chemischen Wissenschaft als Anleitung zur Anstellung der die chemischen Reaktionen betreffenden Versuche benutzt werden, zu deren Verständniss die beigefügten Erklärungen der chemischen Reaktionen, die Zersetzungsschemata u. s. w. nicht unwesentlich dazu beitragen mögen. Die beigefügten Formeln sind die älteren, jetzt kaum noch gebräuchlichen, beigefügt sind indessen häufig die typischen Formeln, leider nicht die Structurformeln, obgleich letztere diejenigen sind, mit deren Hülfe auf den meisten deutschen Hochschulen Chemie docirt wird. Bei einer etwaigen neuen Auflage dürfte dieser Punkt — die schwache Stelle des sonst so vortrefflichen Werkes — der Erwägung und Berücksichtigung in hohem Grade werth sein. *βδ.*

9) A. Duflos, Die in der deutschen Reichspharmacopoe aufgenommenen chemischen Präparate, deren Erkennung und Prüfung auf Echtheit und Güte. Ein praktischer Wegweiser für Apotheker, Apothekenrevisoren und Droguisten. Mit erläuternden Abbildungen. Breslau u. Leipzig, 1873. Hirt u. S.

Die vorliegende Anweisung zur Prüfung chemischer Arzneimittel ist eine neue Bearbeitung des 1866 bereits in dritter Auflage erschienenen, allgemein verbreiteten und beliebten Buches des Verf.'s über die chemischen Präparate und deren Erkennung und Prüfung auf Echtheit und Güte, mit besonderer Berücksichtigung der deutschen Reichspharmacopoe. Der Verf. galt Jahrzehnte lang als eine der ersten Autoritäten auf dem Gebiete der pharmaceutischen Chemie, und seine Werke, insbesondere die neueren Auflagen derselben, sind immer noch geschätzt. Auch das vorliegende Buch giebt Zeugniss von dem redlichen Streben des Autors, auf der Höhe der gegenwärtigen Praxis der angewandten Chemie zu bleiben, obgleich hier und da die kritische Feile, die in früheren Jahren von dem Verf. mit grossem Geschick gehandhabt wurde, zu vermissen ist. Bei allen Vorzügen des Buches ist es indessen als ein arger Uebelstand zu bezeichnen, welcher der Verbreitung und dem Werthe des Buches Eintrag thun wird, dass der Verf. die neuere Chemie und deren Bezeichnungsweise, sowie die Molecularformeln, die doch auf allen deutschen Hochschulen bei dem Unterrichte über angewandte Chemie zu Grunde gelegt werden, total ignorirt und Formeln anwendet, welche die heutige studierende Jugend zum Glück nicht mehr versteht. Die Formel HO,Ac + 140 Aq. für *Acidum aceticum dilutum* ist unklar und durchaus unwissenschaftlich. Dasselbe gilt von der Formel $\overset{+}{\mathrm{Ch}}$ + HCl + 4 HO für *Chininum hydrochloricum* etc. Es ist freilich jedem

chemischen Schriftsteller freigestellt, ob er sich den Lehren der „modernen Chemie" unterordnen will oder nicht; aber wohl ist das Publikum, für welches das Werk geschrieben ist, zu verlangen berechtigt, dass der Autor unzweideutige empirische Formeln und die allgemein adoptirten Atomgewichte der Elemente anwende, sonst läuft er Gefahr, Verwirrung und Unklarheit hervorzurufen. Abgesehen von diesem grossen Missstande ist das Buch den studierenden Pharmaceuten, den Gerichtsärzten und Droguisten bestens zu empfehlen. *βδ.*

10) O. Dammer, Kurzes chemisches Handwörterbuch zum Gebrauch für Chemiker, Tecknıker, Aerzte u. s. w. bearbeitet. I. Bd. Berlin, 1874. Oppenheim.

Ein kurzes chemisches Handwörterbuch als Nachschlagebuch ist für den Fachmann wie für den gebildeten Laien, der sich schnell über chemische Dinge informiren will, ein Bedürfniss, so gut wie eine Realencyklopädie und das Conversationslexicon. Diese Lücke in unserer Literatur ist wohl allgemein gefühlt und auch in dem verflossenen Jahrzehnt wiederholt auszufüllen versucht worden. Der Versuch missglückte aber gänzlich; das unter dem Namen Taschenwörterbuch (vgl. Jahresbericht 1868 p. 364) vor einigen Jahren erschienene Werk war flüchtig und unzuverlässig bearbeitet und vermochte keinen Boden zu fassen. Um so freudiger begrüssen wir das vorliegende Handwörterbuch, von welchem nun der erste Halbband vorliegt (vergl. Jahresbericht 1872 p. 384). Relative Vollständigkeit, Präcision im Ausdrucke und Zuverlässigkeit in den Angaben und chemischen Formeln charakterisiren das mit grossem Fleisse und Gewissenhaftigkeit bearbeitete Werk. Ref., der bei Beurtheilung derartiger Bücher einen strengen Maassstab anzulegen gewöhnt ist, ist in der erfreulichen Lage, constatiren zu können, dass das Handwörterbuch die Probe bestanden und beim Gebrauche als ein vortreffliches Nachschlagebuch, dessen Angaben durchgängig correct waren, sich bewährt hat. Wir halten es geradezu für unsere Pflicht, das vorliegende Buch, vorausgesetzt, dass dasselbe in derselben umsichtigen Weise fortgesetzt und zu Ende geführt wird, warm mit dem aufrichtigen Wunsche zu empfehlen, dass das nützliche Handwörterbuch in keiner Bibliothek eines den Naturwissenschaften freundlichgesinnten Mannes fehlen möge, und bestehe dieselbe nur in einigen Dutzenden Büchern. R. W.

11) L. Baltzer, Die Nahrungs- und Genussmittel der Menschen in ihrer chemischen Zusammensetzung und physiologischen Bedeutung. Nordhausen, 1874. Förstemann.

Der Verf. des vorliegenden Buches, von der Ueberzeugung ausgehend, dass man im Allgemeinen bei der Wahl unserer Nutrimente einen unrichtigen Standpunkt einnimmt, bespricht die Nahrungs- und Genussmittel in ihrer chemischen Zusammensetzung und physiologischen Bedeutung und giebt sich als ein Vertheidiger der von den Vegetarianern aufgestellten Ernährungsprincipien und als ein Gegner der Fleischkost zu erkennen. Leider ist er mit den neueren Arbeiten auf dem Gebiete der Thierphysiologie und der Ernährungstheorie nicht vertraut; daher kommt es denn, dass das, was er über den Werth der Nährstoffe sagt, fast durchweg den Eindruck macht, als spräche er über Dinge, die er nicht verstehe. Wie komisch nimmt sich angesichts der geistvollen Arbeiten v. Pettenkofer's und Voit's auf dem Gebiete der Experimentalphysiologie und der allgemein anerkannten wirthschaftlichen Bedeutung der Fleischnahrung und des Fleischextractes der Satz in des Verf.'s Buche (S. 52) aus: „Liebig's Fleischextract, anstatt eine Wohlthat zu sein, ist das Gegentheil". Bei den aus dem Pflanzenreiche stammenden Nährstoffen, die der Verf. mit besonderer Vorliebe, aber keineswegs vollständig und zeitgemäss behandelt, zeigt der Verf. eine grosse Unkenntniss der neueren Literatur in der chemischen Analyse und noch mehr in der Waarenkunde. Daher ist es gekommen, dass manche Artikel eine geradezu ergötzliche Ballhornisirung zeigen, von den unzähligen und im Druckfehlerverzeichnisse nicht mit aufgeführten Druckfehlern, insbesondere in den botanischen und Autornamen gar nicht zu reden. So

heisst es S. 177: „Die Areca- oder Paranüsse, die Früchte von Phythelaphus (soll heissen Phytelephas) etc." Hier sind Angaben, die sich auf drei verschiedene Pflanzen beziehen, mit einander gemengt! Aehnliche Beispiele liessen sich noch viele anführen. — Das Buch ist vom Verf., wir dürfen es wohl annehmen, in bester Absicht geschrieben worden. So leid es uns nun auch thut, so müssen wir doch das Buch, das mit vielen Lehren der heutigen Physiologie und chemischen Forschung, abgesehen von einer Unzahl unzuverlässiger und mitunter geradezu falscher Angaben in Widerspruch steht, auf den Index derjenigen Bücher setzen, für die es besser wäre, wenn sie nie das Licht der Welt erblickt hätten. *βδ.*

12) H. Vogel, Die chemischen Wirkungen des Lichts und die Photographie in ihrer Anwendung in Kunst, Wissenschaft und Industrie. Mit 94 Abb. in Holzschn. u. 6 Taff. Leipzig, 1874. Brockhaus. A. u. d. T.: Internationale wissenschaftl. Bibliothek. V. Bd.

Der Verf. des vorliegenden Buches, auf dem Gebiete der Photochemie und Photographie als Autorität geschätzt, beabsichtigt in seiner Schrift, die einen Band der vortheilhaft bekannten internationalen wissenschaftlichen Bibliothek bildet, dem gebildeten Publikum eine populär gehaltene Darstellung der Photographie und deren Bedeutung für Kunst, Wissenschaft und Industrie zu liefern. Es gereicht dem Ref. zur Freude, constatiren zu können, dass das Buch als ein durchaus gelungenes und als unterhaltende und belehrende Lectüre auf das Angelegentlichste zu empfehlen ist. In anziehender Weise schildert es den gegenwärtigen Stand unserer photochemischen Kenntnisse und die Entwickelung der modernen Photographie und bespricht die minder bekannten Anwendungen der Photographie für die Zwecke der Feldmesskunst, der Astronomie, der medicinischen Forschung, der Polizei und der Justiz (photographische Legitimationskarten, Photographien von Verbrechern, von Eisenbahnunfällen, Brandruinen, Documenten), des Kunstgewerbes u. s. w. Für die weitesten Kreise von hohem Interesse ist das Schlusscapitel über die Bedeutung der Photographie als Lehrgegenstand an technischen Lehranstalten, wo sich der Verf. der von Krippendorf in Aarau zuerst geäusserten Meinung anschliesst, dass die Photographie für die gewerblichen und kunstgewerblichen Schulen dieselbe Anerkennung erlangen müsse, wie der Zeichenunterricht. R. W.

13) Adolf Strecker, Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie von Johannes Wislicenus (Prof. der Chemie an der Universität Würzburg). Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. Sechste durchaus neu bearbeitete Auflage. Erste Abtheilung. Braunschweig 1874. Fr. Vieweg u. Sohn.

Unter allen kürzeren Lehrbüchern der organ. Chemie nimmt ohne Widerrede Strecker's Buch den allerersten Rang ein. Wie die vorliegende *erste* Abtheilung der neuen Bearbeitung durch Prof. J. Wislicenus zeigt, wird es auch in Zukunft seine hohe Stellung behaupten. Die Arbeit ist eine durchaus gelungene und meisterhafte. Bei der grossen Bedeutung der heutigen organischen Chemie für das Verständniss der Chemie im Allgemeinen sei das Studium des Lehrbuches von Wislicenus allen Lesern des Jahresberichtes angelegentlichst empfohlen.
R. Wr.

14) J. Lorscheid (Prof. in Münster), Lehrbuch der organischen Chemie. Mit 59 in den Text gedruckten Abbildungen, 5 Tabellen und 1 Tafel. Freiburg im Breisgau. 1874. Herder'sche Verlagshandlung.

Ein ganz vorzügliches Lehrbuch der Chemie der organischen Verbindungen, welches die richtige Mitte hält zwischen Praxis und Theorie, den Hauptlehren der Technologie und Physiologie Rechnung trägt und deshalb insbesondere den In-

dustrie-, Gewerbe-, Real- und höheren Bürgerschulen zu empfehlen ist. Bei einer zweiten Auflage dürfte indessen das Kapitel von der Wirkung der Hefe bei der Gährung (p. 23) zeitgemäss zu erweitern und den Arbeiten O. Brefeld's u. A. Rechnung zu tragen sein.

15) Wöhler's Grundriss der organischen Chemie von Dr. Rudolf Fittig (Prof. der Chemie in Tübingen). Neunte umgearbeitete Auflage. Leipzig 1874. Duncker u. Humblot.

Die *neue* Auflage von Wöhler's weit verbreitetem und allgemein geschätztem Grundrisse ist durchaus auf das Niveau der modernen organischen Chemie gebracht worden und verdient in den weitesten Kreisen der Fachgenossen beachtet und benutzt zu werden.

16) J. Lorscheid, Lehrbuch der anorganischen Chemie nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft. Mit 137 in den Text gedruckten Abbildungen und einer Spectraltafel in Farbendruck. Dritte, verbesserte und vermehrte Auflage. Freiburg im Breisgau. 1874. Herder'sche Verlagshandlung.

Auch bei der vorliegenden Auflage, die der vorhergehenden nach zwei Jahren schon folgt (vergl. Jahresbericht 1872 p. 383), war der Verf. bestrebt, das weit verbreitete und geschätzte Lehrbuch der anorganischen Chemie formell und materiell zu verbessern und die Resultate der chemischen Technologie, welche die beiden letzten Jahre lieferten, in grösserer Ausdehnung als früher aufzunehmen. Das vortreffliche Werk sei auch in der neuen Auflage angelegentlichst empfohlen. *βd.*

17) Wiener Weltausstellung 1873. Schweiz. Berichte über Gruppe III. Chemische Produkte von Prof. Emil Kopp in Zürich. Schaffhausen 1874. C. Baader.

In dem vorliegenden Berichte giebt der berühmte Verf. eine kritische Uebersicht über die chemischen Produkte auf der Wiener Ausstellung des Jahres 1873 und zwar über folgende Sectionen: I. *Chemische Grossindustrie:* Schwefelsäurefabrikation, Pyrit- und Blende-Röstöfen, Theorie des Bleikammerprocesses; Concentrationsapparate für Kammersäure, Glover's Thurm, Platinkessel, Platin-Blei-Concentrator; Sulfatöfen, Regeneration des Braunsteins, Chlorbereitung, Sodabereitung, Sodarückstände; Ammoniaksodaprocess; Superphosphate und künstl. Dünger; Kaliindustrie. II. *Pharmaceut. Präparate.* III. u. IV. *Fettindustrie und Produkte der trocknen Destillation:* A. Fettindustrie: Animalische Oele und Fette, mineralische Oele und Fette; Stearinsäure-, Kerzen-, und Seifenfabrikation; Darstellung von Schmiermitteln; B. Produkte der Trockendestillation: Petroleum, Ozokerit, Braunkohlentheer, Steinkohlentheer. V. *Zündwaaren*, *Farbwaaren*, *Firnisse:* A. Mineralfarben; B. Natürl. organ. Farbstoffe; C. Künstl. organ. Farbstoffe: Anilinfarben, Naphtalinfarben, Phenolfarben, künstliches Alizarin; Stärkefabrikation, Blutalbuminfabrikation und Zündwaarenindustrie.

Der E. Kopp'sche Bericht ist unter den kürzeren Berichten über die chemische Industrie, so wie dieselbe auf der Wiener Ausstellung des Sommers 1873 auftrat, weitaus der gründlichste und verdient deshalb die weiteste Verbreitung.

R. Wr.

18) Officieller Ausstellungsbericht herausgegeben durch die General-direction der Weltausstellung 1873. Apparate der chemischen Grossindustrie. Bericht von Johann Stingl, Präparator an der k. k. technischen Hochschule in Wien. Wien 1874.

In der vorliegenden Lieferung des officiellen Ausstellungsberichtes giebt der durch seine trefflichen Arbeiten auf dem Gebiete der technischen Chemie vortheil-

haft bekannte Verf. (vergl. u. A. Jahresbericht 1873 p. 711 u. 718) eine ausführliche Schilderung der Abdampf- und Destillirapparate für Laboratorien und pharmaceutische Zwecke, ferner der Eismaschinen und Apparate der Leuchtgasfabrikation. Wir empfehlen diesen Bericht angelegentlich.

19) **Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. Herausgegeben von der Centralcommission des Deutschen Reichs. Braunschweig 1875. Bd. III. 1. Abtheil.**

Die 1. Abtheilung des III. Bandes des deutschen Berichtes über die Wiener Weltausstellung umfasst das Referat über die chemischen Produkte. Es ist der Redaktionscommission gelungen, Herrn Prof. A. W. Hofmann in Berlin für diesen Bericht zu gewinnen, der unter Mitwirkung einer grossen Anzahl von jüngeren Gelehrten und Technikern eine Schilderung des gegenwärtigen Zustandes der auf Chemie basirten Gewerbe geschaffen, so ausführlich und in der Durchführung so gewissenhaft, dass wir es im vorliegenden Falle mit einer Zierde der deutschen Literatur im Allgemeinen und der chemischen Technologie im Besondern zu thun haben. Der Bericht schliesst sich an A. W. Hofmann's classisches Referat über die chemische Industrie auf der Londoner Ausstellung des Jahres 1862 an.

Die bis jetzt erschienene *erste* Lieferung des Berichtes umfasst den Sauerstoff und den Wasserstoff (von Alphons Oppenheim in Berlin), das Trinkwasser (von Edward Frankland in London), die Erzeugung von Kälte und Eis (von H. Meidinger in Carlsruhe), Chlor, Brom, Jod und Fluor (von Ernst Mylius in Ludwigshafen a/Rh.), die Schwefelindustrie Siciliens (von A. Barbaglia in Rom), die Fabrikation der Schwefelsäure (von Robert Hasenclever in Stolberg), das Ammoniak und die Ammoniaksalze (von M. Seidel in Amsterdam), die Salpetersäure und ihre Salze (von Adolf Geyger in Berlin), die praktische Verwerthung des Stickoxydulgases (von Oscar Liebreich in Berlin), Phosphor und Zündwaaren (von Anton von Schrötter in Wien), Kohlenstoff und Graphit (von Rudolf Biedermann in Berlin), die Schwefelkohlenstoffindustrie (von O. Braun in Berlin), die Cyanverbindungen (von Emil Meyer in Berlin), die Siliciumverbindungen (von Rudolf Biedermann in Berlin), die Borverbindungen (von C. Kurtz in Stuttgart und Ferd. Tiemann in Berlin).

Die weiteren Lieferungen, deren Erscheinen nicht zu lange auf sich warten lassen möge, werden enthalten die Metalle und die organischen Verbindungen.

R. Wgr.

20) **Karmarsch u. Heeren's technisches Wörterbuch. 3. Auflage, ergänzt und bearbeitet von Kick und Gintl, Professoren an der deutschen technischen Hochschule in Prag. Mit 2000 in den Text gedruckten Abbildungen. Prag, 1874. Verlag der Bohemia. Ca. 200 Bogen gr. Lex. oder 4 Bände in 40 Lieferungen.**

IV. Gruppe.

Glasfabrikation und Keramik, Gyps und Mörtel.

a) *Glasfabrikation.*

C. Nehse[1]) (in Dresden, Blasewitzer Strasse 45) construirte Gasöfen, welche in der Glasfabrikation bereits vielfach Anwendung gefunden haben. Die abgehende Wärme wird durch ein System von Kanälen geleitet und zur Erhitzung der Verbrennungsluft benutzt, wie dies durch die Siemens'schen Regeneratoren geschieht, nur dass durch diese Einrichtung der Wechsel der Flamme im Ofen wegfällt. Die Einrichtung ermöglicht auch die Anbringung der Generatoren direct an den Ofen, so dass lange Gasleitungen und deren Wärmeverluste vermieden werden und der Betrieb der Oefen vereinfacht wird.

Wisthoff[2]) bringt interessante historische Notizen über die Entwickelung der Fabrikation des Fensterglases.

Clémandot[3]) nahm in Frankreich ein Brevet auf die Fabrikation von Krystallglas. Von der Ansicht ausgehend, dass die schwarze Färbung, welche das Krystallglas mitunter zeigt, von der Gegenwart von metallischem Blei in der Mennige herrühre, substituirt er der Mennige auf holländische Weise fabricirtes Bleiweiss. Das Bleiweiss von Clichy enthalte Essigsäure, welche während des Schmelzens des Glases leicht zur Bildung von metallischem Blei Veranlassung geben könne.

Ueber die Leitungsfähigkeit des Glases für die Elektricität und Wärme publicirte W. Beetz[4]) (in München) eine Arbeit,

---

1) Privatmittheilung vom 18. Sept. 1874.

2) Wisthoff, Verhandl. zur Beförderung des Gewerbefleisses in Preussen 1873 p. 230; Dingl. Journ. CCXI p. 476; Polyt. Centralbl. 1874 p. 587.

3) Clémandot, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 7 p. 335.

4) W. Beetz, Poggend. Annal. 1874 Jubelband p. 23; Naturforscher 1874 Nr. 18; Polyt. Centralbl. 1874 p. 601.

aus der wir nachstehenden Auszug geben: Das Glas ist bekanntlich nur in seltenen Fällen ein vollkommener Isolator der Elektricität; seine Leitungsfähigkeit kann aber auf ganz verschiedenen Umständen beruhen. Der eine derselben ist ein äusserlicher und besteht in der verschiedenen Fähigkeit des Glases, sich mit atmosphärischer Feuchtigkeit zu bedecken. Abgesehen davon besitzen aber manche Glassorten eine sehr bedeutende innere Leitungsfähigkeit, während andere die Elektricität fast so gut wie Harze isoliren. Endlich nimmt auch das sonst best isolirende Glas bei einer Temperatur von 150 bis 200⁰ eine weit grössere Leitungsfähigkeit an, von welcher nachgewiesen worden ist, dass sie eine elektrolytische ist. Der Verf. hat nun drei verschiedene Glassorten, deren chemische Zusammensetzung bekannt war, und deren Gestalt eine möglichst genaue Berechnung der gemachten Beobachtungen gestattete, in Bezug auf die elektrolytische Leitungsfähigkeit, welche sie beim Erwärmen annehmen, dann aber auch in Bezug auf ihre ursprüngliche Leitungsfähigkeit für statische Elektricität untersucht, und endlich auch ihre Leitungsfähigkeit für Wärme bestimmt. Aus jeder der drei Glassorten, einem weissen französischen Spiegelglas, einem bouteillengrünen Glas und einem schweren Bleiglas, wurden kreisrunde Scheiben von 67,8 Millim. Durchmesser geschnitten, und an denselben die erwähnten Messungen ausgeführt. Die Resultate dieser Untersuchung fasst Beetz zusammen, wie folgt:

„Zur besseren Uebersicht stelle ich die für die drei Glassorten gefundenen Werthe des Schmelzpunktes, des Leitungswiderstandes bei 300⁰ (in Millionen Quecksilber-Einheiten ausgedrückt), der Zeit der Entladung des Sinuselektrometers und des Wärmeleitungscoefficienten zusammen.

	I.	II.	III.
Schmelzpunkt . .	1110⁰	1080⁰	700⁰
Leitungswiderstand .	17746	6252	66010
Entladungszeit . .	152 Min.	36 Min.	0 (nicht entl.)
Wärmeleitung . .	0,04523	0,04456	0,04313.

Aus diesen Zahlen sieht man zunächst, dass die eigenthümliche Leitungsfähigkeit des Glases gar keinen Zusammenhang hat mit der elektrolytischen. Das Bleiglas III. ist bei gewöhnlicher Temperatur der beste Leiter unter den dreien, während es als Elektrolyt weitaus am schlechtesten leitet. Die eigenthümliche Leitungsfähigkeit ist am grössten bei dem Glase, welches den grössten Metallgehalt hat; die beiden anderen, in der Zusammensetzung einander ähnlicheren Glassorten stehen einander auch in der Isolationsfähigkeit näher. Nach dem von Wiedemann und Franz aufgefundenen Gesetze hätte man erwarten können, dass die Wärmeleitungscoefficienten der drei Gläser jenen Leitungsfähigkeiten proportional seien; dies ist indess nicht der Fall; die drei Coefficienten unterscheiden sich nur wenig von einander, sondern stehen sogar gerade in verkehrter Ordnung. Ich will indess auf diese Ordnung kein grosses Gewicht legen. Nur dass die Elektricitäts- und Wärmeleitung in den drei Glassorten nicht dem gleichen Gesetze folgt, ist aus den Beobachtungsresultaten bestimmt ersichtlich. Von der elektrolytischen Leitung hätte man erwarten können, dass das leicht schmelzbare Glas bei der niedrigsten

Temperatur zum Leiter werden würde. Auch das ist durchaus nicht der Fall. Während die Gläser I und II nahe gleichen Schmelzpunkt haben, leitet bei 300° I ungefähr 4 Mal, II sogar 10 Mal besser, als das leicht schmelzbare Glas III. Die Leitungsfähigkeit, welche die Gläser beim Erhitzen annehmen, muss daher ausser von der Schmelztemperatur auch von dem Grade ihrer Zersetzbarkeit abhängig sein, und die geringere Zersetzbarkeit kann unter Umständen, wie das Glas III zeigt, die elektrolytische Leitungsfähigkeit mehr beeinträchtigen, als die leichtere Beweglichkeit der Moleküle dieselbe fördert."

Versuche über den Widerstand der Glasröhren gegen das Zerbrechen sind von L. Cailletet[1]) ausgeführt worden. Im Verfolge einer Untersuchung über die Zusammendrückbarkeit der Gase, suchte der Verf. festzustellen, um welche Grösse hohle Glascylinder ihre Form verändern, wenn man von aussen oder von innen starke Drücke auf sie wirken lässt. Der Apparat, der zu diesen Bestimmungen diente, war eine Glasröhre, welche an einem Ende geschlossen und am anderen mit einer Capillarröhre versehen war. Dieselbe war mit Quecksilber oder einer farbigen Flüssigkeit gefüllt und gab durch ein Ansteigen der Flüssigkeit in der Capillaren die Volumveränderung bei Einwirkung eines Druckes von aussen. Sollte der innere Druck geprüft werden, so musste der Cylinder in eine weitere Glasröhre mit Capillarrohr gebracht und der Raum zwischen beiden Röhren mit farbiger Flüssigkeit gefüllt werden; das Ansteigen derselben in der Capillaren gab die Volumszunahme der Röhre. In dieser Weise wurden mit Röhren von verschiedener Dicke und verschiedenem Durchmesser Versuche angestellt, von denen hier einige erwähnt werden sollen. Ein Reservoir aus dünnem Glase, 0,55 Millim. Stärke und 17 Millim. Durchmesser, zerbrach unter einem Druck von 77 Atmosphären. Von innen genügte ein Druck von 38 Atmosph., um ein solches Gefäss zu zerbrechen. Ein Reservoir von gewöhnlichem weissen Glase mit einem inneren Durchmesser von 9,05 Millim., einer Glasdicke von 1,05 Millim. und einem Volumen von 6,996 Kubikcentim. wurde von aussen zusammengedrückt; die Flüssigkeit, welche es enthielt, stieg bei 20 Atm. um 6 Millim., bei 40 Atm. um 12 Millim., bei 60 Atm. um 18 Millim. d. h. um 6 Millim. für je 20 Atm. Der Versuch wurde bis zu 460 Atm. fortgesetzt und das Steigen der Flüssigkeit blieb bis zum Ende des Versuches dem Drucke proportional. Als dasselbe Reservoir von innen mit 104 Atm. gedrückt wurde, zerbrach es, wobei die Bruchstücke in Form und Grösse sehr regelmässig waren. Der Verf. untersuchte dann, ob die Glashülle unter hohen Drücken eine bleibende Umgestaltung erleide. Regelmässig stellte sich jedoch heraus, dass die Flüssigkeit ihr ursprüngliches Niveau einnahm, wenn der Druck aufhörte; eine bleibende Gestaltveränderung war also nicht eingetreten, selbst nach einem Drucke von 120 bis 300 Atm., welche das Reservoir sechs Stunden lang ausgehalten. Aus diesen Versuchen folgt: 1) dass ein Reservoir aus Glas leichter zerbricht in Folge eines inneren Druckes, als durch Zerdrücken; 2) dass die Grössen, um welche das Volumen des Reservoirs schwankt, dem

---

1) L. Cailletet, Compt. rend. LXXVIII p. 411; Dingl. Journ. CCXII p. 255.

Drucke proportional sind wenigstens innerhalb sehr weiter Grenzen und besonders in dem Falle, wo dieser Druck von aussen wirkt.

Mendelejew[1]) theilt seine Beobachtungen mit über das Zerspringen von Glasröhren zu Manometern. Es fand sich, dass sowohl die gehärteten und besonders zubereiteten Röhren, als auch die gewöhnlichen käuflichen leicht schmelzbaren Röhren bei demselben äusseren Durchmesser (von 12,5 bis 11,4 Millim.) durch den von innen ausgeübten Druck zerplatzen (der Druck wurde mittelst einer hydraulischen Presse hervorgebracht), und zwar um so leichter, je mehr sie von einer gewissen Wandstärke abweichen, so dass die dickeren und die dünneren Röhren leichter platzen, als solche von einer gewissen günstigen Wandstärke. So platzen vollständig reine Röhren bei einer Wandstärke von 3 bis 4 Millim. unter einem Drucke von 100 bis 140 Atmosphären, bei einer Dicke von 1,3 bis 1,9 Millim. aber erst bei 140 bis 200 Atmosphären. Ueberhaupt ist für das Zerplatzen der Röhren durch Zerreissen ein Druck von 400 Kilo per Quadratcentim. des Querschnitts erforderlich. Blasen und andere sichtbare Fehler des Glases verringern sehr den Widerstand, welchen dasselbe einem von innen ausgeübten Drucke entgegensetzt. Sind Blasen vorhanden, so gehen die Risse durch dieselben. Mendelejew erklärt die Thatsachen, welche er erhielt, durch die Spannung, welche in der Masse des Glases vorhanden ist, und die mit der Dicke der Glasröhren zunimmt. Ein besonderer Versuch überzeugte ihn, dass bei dünnwandigen Röhren ein stärkeres Härten und schnelles Abkühlen den Widerstand des Glases dem Drucke gegenüber nicht verändert, was darauf hinweist, dass die Spannung in der Glasmasse sich bei dem Uebergange desselben aus dem weichen in den festen Zustand bildet, und es ist wahrscheinlich, dass an der Oberfläche des Glases eine Verdichtung, im Innern der Masse aber eine Spannung sich einstellt.

Ein Verfahren zur Herstellung gläserner Walzen, Cylinder, Röhren, Pumpenkolben etc. durch Guss liess sich J. Chedgey[2]) (für England) patentiren. Bei Satinirwerken, Kalandern etc. handelt es sich darum, ganz glatte und harte Walzen zu haben, indem nur dadurch das gehörige Glätten der durchgehenden Stoffe erreicht werden kann. Dieselben werden gegossen, zu welchem Zwecke eine cylindrische Form mit verschiebbarem Boden angewendet wird in der Weise, dass beim Eingiessen der flüssigen Glasmasse in die Form der Boden, an welchem eine Stange, die zugleich den Kern der zu giessenden Walze bildet, befestigt und der beim Beginne des Giessens an das obere Ende der cylindrischen Form gebracht ist, im Verhältniss des Einfüllens der Glasmasse heruntergelassen wird; auf diese Weise wird ein blasenfreier Guss erzielt. Die Form nebst der gegossenen Walze wird hierauf im Kühlofen gekühlt, hernach die in der Glaswalze mit

---

1) Mendelejew, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 126; Polyt. Centralbl. 1874 p. 334.

2) J. Chedgey, Sprechsaal (Organ für die Porcellan-, Glas- und Thonindustrie) 1874 Nr. 17; Dingl. Journ. CCXII p. 254; Polyt. Centralbl. 1874 p. 792.

Holzkeilen gehörig centrirte Welle durch Cementeinguss befestigt und auf der Drehbank vermittelst eines Diamantes unter Beihilfe von Schmirgel oder Sand und Wasser gedreht und wie gewöhnlich mit Blutstein oder Zinnasche polirt. Auf ähnliche Weise werden Pumpenkolben hergestellt und die Stangen derselben mittelst Ansatz und Mutter wie bei jedem gewöhnlichen Pumpenkolben an demselben befestigt. Will man auf ähnliche Weise gegossene Cylinder inwendig ausdrehen und poliren, so wird derselbe, um das Zerspringen zu verhüten, zuerst in einen aus Segmenten bestehenden metallnen Cylinder mittelst Gyps eingekittet und hierauf dieser letztere und also auch der Glascylinder mittelst des Schraubenkopfes auf die Drehbank gebracht. Das Ausdrehen geschieht mittelst eines durchgesteckten Lineals unter Anwendung von Schmirgel und Wasser und das Poliren mittelst einer mit Filz überzogenen Walze unter Anwendung der bekannten Polirmittel. Gewöhnliche, gerade und gebogene Röhren können ebenfalls gegossen werden und hat dies vor dem Blasen derselben den Vortheil, dass sie von jeder Dicke dargestellt werden können.

Ueber die Verwendbarkeit der Fluorverbindungen für die Glasindustrie[1]) liegen abermals Notizen vor. Durch das Aufschliessen von Kryolith mit Kreide behufs Gewinnung von Soda und Thonerde erhält man als Nebenprodukt eine grosse Menge Flussspath, welcher bis vor einigen Jahren beinahe ohne Werth war, jetzt aber eben so wie der Kryolith in der Glasindustrie bedeutende Anwendung findet. Es wird nun hierüber eine Mittheilung aus Oeresund's chemischen Fabriken (Hagemann und Jörgensen) in Copenhagen[2]) veröffentlicht, in der unter Anderm erwähnt wird, dass die Amerikaner die ersten gewesen seien, welche reinen Kryolith in dem Glassatz anwendeten (dagegen gibt Weiskopf[3]) an, dass schon mehrere Jahre vor diesen in böhmischen und schlesischen Glasfabriken Kryolith zur Erzeugung von milchweissem Glas verwendet worden sei; die Red.); jedenfalls wurde in Philadelphia die erste grosse Fabrik, welche dieses Rohmaterial anwendete, von „*The Hot Cast Porcelain Company*" angelegt. Es wurden dort zwei Qualitäten theils sehr schönes Milchglas von reinem Kryolith, theils eine einfarbige oder marmorirte, nicht durchsichtige Glassorte erzeugt, wozu man unreinen Kryolith benutzte und worin die Farbe, wenigstens zum Theil, von Einmischungen der fremden Mineralien im Kryolith herrührte. Das weisse Milchglas wurde aus 9 Gewichtsth. Zinkweiss, 4 Th. Kryolith und 10 Th. Quarzsand bereitet. Die Mischung wurde in gewöhnlichen Häfen, welche dadurch nicht sehr stark angegriffen wurden, geschmolzen. Die starke Entwickelung von Fluorsilicium dauerte während der ganzen Schmelzzeit fort und selbst die aus den Häfen herausgenommene Masse war eine Zeit lang in einen weissen Nebel eingehüllt, ohne dass jedoch die Arbeiter dadurch sehr belästigt wurden.

---

1) Jahresbericht 1868 p. 370; 1869 p. 329, 331 und 333.

2) Dingl. Journ. CCXIII p. 221; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1218; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 404.

3) Jahresbericht 1868 p. 371.

Das auf diese Weise dargestellte Glas, welches, wie gesagt, durchscheinend und milchweiss war, besass einen eigenthümlichen schönen Glanz, eine grosse Härte und wurde selbst in Pulverform von Säuren nicht angegriffen. Die Zusammensetzung desselben war nach der Analyse von Williams[1]):

Zinkoxyd .	8,0	Proc.
Kieselsäure .	70,0	„
Thonerde .	7,3	„
Natron . .	13,7	„

(Abweichende Analysen von Williams und von Benrath[2]) sind mitgetheilt worden.) Diese Angabe war indessen unrichtig, da schon eine qualitative Analyse zeigte, dass das Glas eine nicht unbedeutende Menge Fluor enthält. Eine Untersuchung gab auch dem entsprechend:

Zinkoxyd	6,50	Proc.	
Kieselsäure	63,40	„	
Thonerde	3,67	„	
Natron	5,85	„	
Eisenoxyd und Manganoxyd	4,40	„	
Kryolith	14,15	„	(nach 2 Fluorbestimmungen).

Die ganze Menge Kryolith ist demnach nur zum Theil zersetzt worden. Dass es die Fluorverbindungen sind, welche das Glas milchig machen, folgt daraus, dass das Glas, nach der oben genannten Zusammensetzung — ohne Fluor — fabricirt, durchsichtig und farblos wurde, und dass eine Mischung von 9 Th. Zinkoxyd, 50 Th. Sand, 50 Th. Feldspath und 16 Th. Flussspath, also ungefähr dieselben Stoffe wie zu *Hot cast Porcelain*, ein milchiges, blauweisses Glas gab, trotzdem ein Theil des Fluorcalciums während des Schmelzens zersetzt worden war. Das Milchglas verdankt demnach seine weisse Farbe und das Durchscheinen den Fluorverbindungen, wahrscheinlich auch mehrere von den anderen Eigenschaften, wie Glanz, Lichtberechungsvermögen und Stärke. Dass ein Glas mit einer kleinen Menge Kryolith geschmolzen diese Eigenschaften in hohem Grade bekommt, ist wenigstens unbestreitbar; eine grössere Menge von Kryolith macht das Glas jedoch opalähnlich, beinahe opalisirend, und noch grössere Quantitäten schliesslich ganz undurchsichtig und porcellanähnlich.

Eine andere Fluorverbindung, welche grosse Anwendung in der Glasfabrikation gewonnen hat, ist der oben erwähnte Flussspath. Weil derselbe verschiedene Verunreinigungen enthält, wird er jedoch nur zur Herstellung von Bouteillenglas angewendet, namentlich der Flussspath aus der Mutterfabrik Oeresund bei Copenhagen in ausserordentlich grossem Maassstabe. Anfänglich wollte man den Flussspath nur als Flussmittel benutzen; die Fabrikanten bemerkten aber bald, dass er nicht allein den Satz leicht schmelzbar machte und dadurch Brennmaterial ersparte, sondern auch ein besser geschmolzenes und weit stärkeres Glas erzeugte. Die Zusammensetzung des erwähnten Flussspaths ist nachstehende:

---

1) Jahresbericht 1869 p. 331.
2) Jahresbericht 1869 p. 329 und 331.

Fluorcalcium . . .	62,01 Proc.
Kohlensaurer Kalk . .	11,89 „
Kalk	5,62 „
Kohlensaures Kali . .	0,37 „
Kohlensaures Natron .	3,94 „
Magnesia	0,83 „
Kieselsäure	3,78 „
Eisenoxyd	5,00 „
Thonerde	5,00 „
Wasser	1,54 „

Hiervon setzt man zu einem gewöhnlichen Feldspathsatz 9 bis 20 Proc., je nachdem man mit Hafenöfen oder Wannenöfen arbeitet, und erreicht die oben erwähnten Vortheile, ohne dass die Oefen in merkbarem Grade angegriffen werden. Eine Probe von Bouteillenglas (von „Liljedahl Actie Bolag's Fabriken" in Schweden), mit 9 Proc. Flussspath hergestellt, zeigte folgende Zusammensetzung:

Kali	2,85 Proc.
Natron	6,99 „
Kalk	15,40 „
Magnesia	1,08 „
Thonerde	1,08 „
Manganoxyd	2,79 „
Eisenoxyd	3,60 „
Fluor	1,75 „
Kieselsäure	55,20 „
	100,66 Proc.
Sauerstoff für Fluoräquivalent	0,73 „
	99,93 Proc.

Das Glas enthält also Fluor in ziemlicher Menge, und es ist unzweifelhaft, dass es dadurch schöner und stärker geworden ist. 9 Th. Flussspath enthalten 2,7 Th. Fluor, wovon also etwa 1 Th. verflüchtigt wird, während der Rest als ein wesentlicher Bestandtheil in die Glasmasse eingetreten ist.

Die Anwendung des Glaubersalzes zur Glasfabrikation ist, so wie sie gegenwärtig geschieht, keineswegs eine rationelle, da der in dem Sulfat enthaltene Schwefel (22,5 Proc.) total verloren geht. Wie gross die Menge des auf diese Weise der chemischen Industrie entzogenen Schwefels ist, ergiebt sich aus folgender Berechnung.

England producirt jährlich 10 Millionen Centner Sulfat, davon dienen 60 Proc. der Sodafabrikation. Von den restirenden 40 Proc. gehen reichlich $^2/_3$ in die Glasfabrikation, mithin 26 Proc., entsprechend einem Quantum von 2,6 Millionen Centner Sulfat. Darin sind enthalten 585,915 Centner Schwefel, einen Werth (von 9 Mark pro Centner) von 5,273,235 Mark repräsentirend.

Die Gewinnung des Schwefels aus dem Sulfat ist auf der Glashütte nicht ausführbar, auf dem Alkaliwerk dagegen um so leichter, wenn dem Glasfabrikanten statt des Sulfates ein daraus erschmolzenes Natronsilicat geliefert wird. Die dabei sich entwickelnde schweflige Säure wird ohne erhebliche Schwierigkeiten absorbirt und verwerthet werden können.

Herr Fabrikdirector Bode zu Harkorten bei Haspe (Westfalen), der an der angeregten Frage reges Interesse nimmt, schrieb mir über die Möglichkeit der Umwandlung des Sulfates in Natronsilicat (unter'm 20. April 1874) Folgendes:

„Neben den Schmelzkosten würde noch interessiren die Zusammensetzung des Schmelzgutes und zwar, weil die leichtere oder schwerere Schmelzbarkeit desselben von dem Verhältniss der Kieselsäure zum Natron abhängt. Als Fabrikant von Natronsilicat würde man dann zwei sich in gewisser Beziehung bekämpfende Forderungen möglichst in Einklang zu setzen haben. Da nämlich einerseits Silicate mit wenig SiO_2 schwerer schmelzbar sind, als solche mit mehr Säure, so würde man um Kohlen und Löhne zu sparen, auf kieselsäurereiche Silicate hinzuarbeiten haben. Andrerseits aber verlangen solche Silicate mehr Zuschlag an SiO_2, die man im Einkauf nicht für umsonst hat, beim Verkauf im Produkt aber wahrscheinlich umsonst abgeben muss. Gleichzeitig würde man durch Darstellung von Silicat mit wenig SiO_2 auch den Vortheil haben, dass man die 31 Theile Natron im calcinirten Glaubersalz in einer geringen Menge Silicat concentrirt hätte und somit billigere Fracht per 100 Natron erzielte. Man hätte bei

Halb-Silicat	$4Na_2O,SiO_2$ = 80,6	Proc.	Natron	= 3	Thlr.	20,6	Gr.	p.	Ctr.
Singulo- „	$2Na_2O,SiO_2$ = 67,4	„	„	= 3	„	2,6	„	„	„
Bi- „	Na_2O,SiO_2 = 50,8	„	„	= 2	„	10,0	„	„	„
Tri- „	$2Na_2O,3SiO_2$ = 40,8	„	„	= 1	„	26,0	„	„	„
Sulfat- „	Na_2O,SiO_3 = 43,6	„	„	= 2	„	—	„	„	„

Die ausgeworfenen Preise sind ermittelt für den Gehalt an Natron, wenn man den Natrongehalt im Ctr. Sulfat mit 2 Thlr. bezahlt, was ein guter Preis ist.

Wenn es möglich ist, Silicate mit wenig Kieselsäure ohne zu hohe Schmelzkosten herzustellen, so glaube ich, dass man bei nicht zu kleinem Betriebe mit der Schwefelgewinnung aus Sulfat wohl ein Geschäft machen würde." R. Wr.

Phil. Fischer[1]) bespricht das sogenannte Beinglas. Das interessanteste, ja wichtigste unter den Farbengläsern ist wohl das Beinglas (Knochenglas) und doch sei dessen in der Glasliteratur so spärlich Erwähnung gethan. Sein Name deutet auf die Zusammensetzung deutlich hin, und doch nicht mehr, seit sich der Kryolith in der Glasfabrikation eingebürgert hat. Der Kryolith hat in der Fabrikation des Beinglases, meint der Verf., ungefähr einen solchen Umschwung hervorgebracht, wie das Petroleum unter den Beleuchtungs-Materialien, und eben wie das Verhalten der Hauptbestandtheile der Knochen, des phosphorsauren Kalkes, in der Glasmasse noch nicht genügend erläutert wurde, ist über die Stellung, welche der Kryolith in dem Glase einnimmt, noch ein dichter Schleier gebreitet, zu dessen Lüftung der Verf. Einiges beitragen möchte. Da die Phosphorsäure eine im Feuer relativ beständige Säure ist, so ist wohl die Annahme gerechtfertigt, dass der phosphorsaure Kalk als

1) Phil. Fischer, Die Glashütte 1874 Nr. 4; Chem. Centralbl. 1874 p. 186; Polyt. Notizbl. 1874 p. 73.

solcher in der zartesten Constitution in der feurig flüssigen Glasmasse suspendirt bleibt, worauf auch die Erscheinung hindeutet, dass bei dem Uebersetzen der Glasmasse mit Knochen, oder bei starker Abkühlung des Beinglases, dasselbe rauh wird, nämlich die Oberfläche des daraus geblasenen Gegenstandes sich rauh anfühlt, während selbe, wenn das Glas die richtige Constitution hat, vollkommen glatt bleibt. — Verf. sucht nun die Wirksamkeit des Kryolith zu erklären „Die Eigenschaft der Flusssäure, das Glas zu ätzen, zu mattiren, ist bekannt und beruht auf der Zerstörung dessen kieselsaurer Verbindungen, also der innersten Beschaffenheit des Glases, indem sie diesem einen Theil des Kiesels und des Kali oder Natron entreisst, um damit eine Verbindung unter dem Namen Fluorkieselkalium oder Fluorkieselnatrium einzugehen und nach rascher That in ungreifbarer Dampfform zu entweichen. Dies geschieht bekanntlich mehr oder weniger bei jedem fertigen kalten Glase, um wie viel leichter und besser muss dieser Process unter der Aegide der Wärme, dem Hauptmotor aller chemischen Processe vor sich gehen, so dass die angeführten Erscheinungen beim Schmelzprocesse in weit intensiverem Grade auftreten, was sich auch in dem zerstörenden Einflusse der dabei entwickelten Dämpfe äussert. Es wäre interessant, die chemischen Bestandtheile des Kryolithglases denen des gewöhnlichen Beinglases gegenüber zu stellen, resp. deren Analysen, wodurch sowohl über die Constitution dieser Gläser, als die chemischen Vorgänge während des Schmelzprocesses bei beiden Sorten, sehr lehrreiche und wünschenswerthe Aufschlüsse erlangt würden. Nun kommt beim sog. Knochenglase noch ein anderes Moment in Betracht. Es ist dies speciell eine Glassorte, welche sich sehr schön bemalen, decoriren lässt und damit nur den Fehler verbindet, unter diesen Umständen noch während dieser Operation schwarze Flecke zu bekommen, oder wie man sich technisch kurz ausdrückt, auszuschlagen, ein Uebelstand, der oft fertige und mit Mühe ausgeführte Stücke gänzlich unbrauchbar macht. Die Erklärung dieser eigenthümlichen Erscheinung fehlt noch. (Es braucht wohl kaum hervorgehoben zu werden, dass wir mit den gegebenen Erklärungen, die zur Klärung der Frage über die Constitution des Bein- und Kryolithglases wenig beitragen, nur zum geringsten Theile einverstanden sind. D. Red.)

Fr. Guhrauer[1]) bespricht die Function der Oxyde des Mangans als glasfärbende und entfärbende Agentien[2]). Wird ein Glas durch zu hohen Braunsteinzusatz oder bei zu geringer Ofentemperatur roth, so kann man dies beseitigen durch theilweise Reduktion des im Ueberschusse roth färbenden Manganoxydes zu Oxydul oder Oxydation desselben zu Superoxyd. Ein Theil des Manganoxydes muss natürlicher Weise verbleiben, um die dem Grün complementäre Farbe zu liefern; geschieht demnach die Oxydation oder Reduktion in zu hohem Maasse, so resultirt ein grünes Glas. Tritt der umgekehrte Fall ein, war der Zusatz von Braunstein zum Glase ein zu geringer oder die Temperatur des Ofens eine zu hohe, wobei sämmtlicher

---

1) Fr. Guhrauer, Dingl. Journ. CCXIII p. 326; Chem. Centralbl. 1874 p. 680.

2) Vergl. Jahresbericht 1856 p. 163; 1870 p. 273.

Braunstein zu dem nicht färbenden Oxydul reducirt wurde, so kann man durch Oxydation desselben eine färbende, resp. entfärbende Wirkung erzielen. Auch hier darf die Oxydation nur eine theilweise sein; wird diese überschritten, so färbt sich das Glas roth und schliesslich grün. Wünschenswerth und für die Glasfabrikation von bedeutender Wichtigkeit bleibt es auf jeden Fall für den Braunstein ein Surrogat zu finden, welches gleichfalls eine violettroth färbende Wirkung ausübt, dabei einer derartigen Reduktion und Oxydation jedoch nicht unterworfen ist. Sämmtliche hierfür bereits in Vorschlag gebrachten Körper ersetzen vor der Hand den Braunstein noch nicht vollkommen, geben in der Praxis keineswegs den gewünschten Erfolg. Versuche, welche Verf. momentan mit Glas färbenden Metalloxyden anstellt, werden, wie er hofft, binnen Kurzem zu einem günstigen Resultate führen.

Fr. Stolba[1]) bringt einige Notizen über das Entfärben von Glas.

E. Péligot[2]) macht Mittheilungen über die Krystallisation des Glases[3]). Bei einem Bouteillenglasofen in Blanzy (Saône et Loire), einem Wannenofen von 6,5 Meter Länge und 2 Meter Breite, mit Gasfeuerung und 12 Arbeitslöchern, dessen Wanne 0,45 Meter tief ist, und in welchem man bei jeder Operation 12,000 Kilo Glas schmilzt, musste man vor einiger Zeit, weil etwas an dem Ofen nicht in Ordnung war, den Betrieb unterbrechen und das Feuern einstellen. Der Dirigent der Glashütte, Videau, liess das noch flüssige Glas mit dem Schöpflöffel nach den tiefer liegenden Theilen der Wanne ziehen, und dadurch wurden Krystalldrusen blossgelegt, welche sich während des Abkühlens der Glasmasse gebildet hatten. Videau theilte dem Verf. solche Krystalle nebst Stücken des durchsichtigen Glases, aus welchem die Krystalle sich abgesondert hatten — gewissermaassen ihrer Mutterlauge —, und Bruchstücken einer Flasche, welche aus demselben Glase unter normalen Verhältnissen angefertigt war, zur Untersuchung mit.

Die Krystalle entstanden zuerst in den Ecken des Ofens, welche die Glasmasse zerfressen hatte, wodurch vorspringende Punkte entstanden waren; sie breiteten sich dann über die ganze Oberfläche aus, eine Kruste bildend, welche nach der Decantation des Glases mittelst des Schöpflöffels im festen Zustande zurückblieb. Sie weichen sowohl in ihrem Ansehen als in ihrer Entstehungsweise von den Proben von entglastem Glase, welche der Verf. bisher gesehen hatte, sehr ab. Diese waren theils undurchsichtig, homogen, im Ansehen einer Thonwaare gleichend (sogenanntes Réaumur'sches Porcellan), theils bildeten sie nadelförmige Prismen oder weisse Warzen, die in dem Glase, welches sie geliefert hatte, eingeschlossen waren und nicht vollständig davon getrennt werden konnten. Die Krystalle, um welche es sich

1) Fr. Stolba, Chem. Centralbl. 1874 p. 135.

2) E. Péligot, Compt. rend. LXXVIII p. 386; Bullet. de la soc. d'encouragement 1874 Juillet p. 342; Chemic. News 1874 XXX Nr. 767 p. 66; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 8 p. 371; Dingl. Journ. CCXIII p. 329; Polyt. Centralbl. 1874 p. 439.

3) Vergl. Jahresbericht 1855 p. 147; 1856 p. 167; 1857 p. 191; 1862 p. 351; 1864 p. 311; 1865 p. 421; 1872 p. 400; 1873 p. 465.

hier handelt, stehen dagegen gänzlich frei, sind also nicht mit durchsichtigem Glase vermischt; es sind Prismen, die zuweilen über 20—30 Millim. lang sind. Sie sind ebenso entstanden, wie die Krystalle von Schwefel oder Wismuth, welche man in den Laboratorien darzustellen pflegt.

In Bezug auf die Erklärung der Bildung des *entglasten Glases* stehen jetzt zwei Ansichten einander gegenüber: die eine besteht in der Annahme, dass die Entglasung von einer Vertheilung der Bestandtheile des Glases herrührt, wodurch ein Silicat von bestimmter Zusammensetzung entsteht, welches inmitten der übrigen Masse, die also eine andere Zusammensetzung hat, krystallisirt; nach der anderen Ansicht ist das entglaste Glas einfach das Resultat einer physikalischen Veränderung der Glasmasse, ähnlich derjenigen, welche die arsenige Säure beim Uebergange aus dem glasigen in den porcellanartigen Zustand erleidet, und hat dieselbe Zusammensetzung, wie das durchsichtige Glas.

Die Untersuchung der erwähnten drei Glasprodukte von Blanzy bestätigt die letztere Ansicht nicht. Diese Produkte haben folgende Zusammensetzung:

	I. Entglastes Glas (in isolirten Krystallen)	II. Mutterlauge (durchsichtiges Glas, aus welchem die Metalle abgeschieden wurden)	III. Normales Glas (Bruchstücke einer Flasche)
Kieselsäure . . .	62,3	61,8	62,5
Kalk	22,7	21,5	21,3
Magnesia	8,4	5,4	5,6
Eisenoxyd . . .	3,2	3,0	3,0
Thonerde	2,5	2,1	2,1
Natron	0,9	6,2	5,5
	100,0	100,0	100,0

Das normale Glas und das Glas Nr. II haben hiernach fast dieselbe Zusammensetzung, was sich daraus erklärt, dass das letztere Glas im Verhältniss zu den daraus abgeschiedenen Krystallen eine grosse Masse bildet. Das krystallisirte Glas weicht in seiner Zusammensetzung von den beiden anderen Gläsern mehr ab; es enthält mehr Magnesia, und das Natron fehlt ganz in ihm. Das entglaste Glas hat also, wie auch Dumas früher gefunden hat, nicht dieselbe Zusammensetzung, wie das durchsichtige Glas. Der Unterschied ist hier allerdings nicht so gross, wie Dumas ihn gefunden hat, was vielleicht davon herrührt, dass das Glas von Blanzy in seiner Zusammensetzung mehr einem bestimmten Silicat nahekommt; ausserdem enthielten die von Dumas, sowie die später von Le Blanc untersuchten Gläser keine Magnesia.

Die Glaskrystalle von Blanzy, welche der Verf. analysirt hat, wurden von Des Cloizeaux in Bezug auf ihre Form untersucht, und derselbe hat gefunden, dass sie die Form des Pyroxens, nämlich diejenige eines schiefen, fast geraden Prisma's haben. In den zur Gattung Pyroxen gehörigen Mineralien steht bekanntlich der Sauerstoff der Kieselsäure zum Sauerstoff der

Basen im Allgemeinen im Verhältniss von 2 : 1; aber oft ist, wie der Verf. bemerkt, das Verhältniss anders, und die Mineralogen sind in Bezug auf die der Gattung Pyroxen beizulegende chemische Formel noch nicht zu allgemeiner Uebereinstimmung gelangt. In den Glaskrystallen von Blanzy ist das Verhältniss zwischen dem Sauerstoff der Kieselsäure und dem Sauerstoff der Basen von der Formel RO nahezu wie 3 : 1. Dem Silicat, aus welchem sie bestehen, kann man also, je nachdem man die Kieselsäure als SiO_3 oder als SiO_2 ansieht, die Formel RO,SiO_3 oder die Formel $2\,RO, 3\,SiO_2$ beilegen. Die Verbindung enthält 2 Aeq. Kalk auf 1 Aeq. Magnesia. Bei dieser Interpretation der Analyse ist angenommen, dass das Natron, die Thonerde, das Eisenoxyd und ein Theil der Kieselsäure nicht der Verbindung angehören, sondern aus Glasmasse, welche den Krystallen anhing, herrühren.

Die Ansicht, dass das Glas beim Entglasen seine Zusammensetzung nicht ändert, wurde u. A. von Terreil ausgesprochen. Derselbe stützt sich dabei auf von ihm ausgeführten[1]) Analysen des entglasten und des durchsichtigen Theiles eines Glases aus einem Flaschenglas-Ofen zu Clichy. Berzelius und Pelouze haben früher ebenfalls diese Ansicht geäussert, und auch Bontemps theilt dieselbe. Pelouze[2]) sagt in einer Abhandlung über diesen Gegenstand u. A. Folgendes: „Der einfachste und entscheidendste Versuch, um zu beweisen, dass die Entglasung einfach auf einer physikalischen Veränderung des Glases beruht, besteht darin, dass man Glastafeln so lange in einem Kühlofen verweilen lässt, bis eine vollständige Entglasung derselben eingetreten ist, was in 24 oder höchstens 48 Stunden geschieht. Ihr Gewicht bleibt dabei beständig unverändert, und wenn man mit gutem weissen Glase operirt, so kann man in der entglasten Masse schlechterdings nichts Anderes als Krystalle unterscheiden.“

Der Verf. hat schon, als Pelouze die erwähnte Abhandlung in der Pariser Akademie vorgelesen hatte, hierzu bemerkt, dass, wenn bei dieser von Pelouze ausgeführten Behandlung von Glastafeln ein Silicat von bestimmter Zusammensetzung entstand, dasselbe in der übrigen Glasmasse, wie in seiner Mutterlauge, in solcher Weise eingeschlossen blieb, dass das Gewicht der Tafeln und die Zusammensetzung der Masse derselben sich gar nicht ändern konnten. Er hatte schon seit langer Zeit beobachtet, dass das entglaste Glas sich an der Luft rasch verändert. Streifen von Kali-Fensterglas, welche durch Erhitzen in einer Muffel entglast sind, werden nach Verlauf einer gewissen Zeit feucht; in schräger Lage hingestellt, lassen sie alkalisch reagirende Tröpfchen aussickern, welche kohlensaures Kali enthalten; sammelt man diese Tröpfchen in einem Schälchen und lässt die Flüssigkeit an der Luft stehen, so geht das kohlensaure Kali nach und nach in krystallisirtes Bicarbonat über. Ein Stück entglastes Spiegelglas von Saint-Gobain, welches der Verf. von Pelouze erhielt, bedeckte sich rasch mit Efflorescenzen von kohlensaurem Natron. Diese Glasplatte zeigte ausserdem die Eigenschaft, sich, wenn sie nur unvollkommen unterstützt hingelegt

1) Jahresbericht 1857 p. 191.
2) Jahresbericht 1855 p. 148.

war, nach längerer Zeit unter dem Einflusse ihres Gewichtes zu biegen, was wahrscheinlich von ihrer faserigen Structur herrührte.

Bei der erwähnten Veränderung des entglasten Glases an der Luft wurde die bei der Entglasung eingetretene Dissociation der Bestandtheile des Glases durch den Ueberschuss von Alkali, welchen der glasig gebliebene Theil desselben enthielt, und welcher löslich geworden war, augenscheinlich gemacht; hierdurch werden die Resultate, welche die Untersuchung der unter anderen Umständen von diesem Theile des Glases abgesonderten Krystalle geliefert hat, ergänzt. Das die Mutterlauge der Krystalle von Blanzy bildende Glas verhält sich allerdings an der Luft nicht so, wie die erwähnten Glastafeln; aber das Glas von Blanzy enthält auch nur sehr wenig Alkali.

Ein anderer Beweis dafür, dass das krystallisirte Glas nicht mit dem gewöhnlichen Glase in chemischer Hinsicht übereinstimmt, liegt darin, dass das erstere zum Schmelzen eine viel höhere Temperatur erfordert, als das letztere. Clemandot hat gleichzeitig in zwei Tiegeln einerseits Stücke von krystallisirtem Glas von Blanzy und andererseits Stücke einer Glasflasche von dort in einem Krystallglas-Ofen erhitzt; erstere schmolzen nur sehr unvollständig, das normale Glas dagegen wurde gänzlich flüssig. Man hat constatirt, dass die Glaskrystalle, welche undurchsichtig waren, unter dem Einfluss einer hohen Temperatur durchsichtig wurden, wodurch sie sich noch mehr den natürlichen Pyroxenen nähern.

Die Beobachtung von Pelouze, dass eine Spiegelglasplatte nach der Entglasung dieselbe Schmelzbarkeit darbietet, wie vorher, steht mit dem Ergebniss des soeben erwähnten Versuches von Bontemps nicht in Widerspruch; denn in einer solchen entglasten Platte sind die Krystalle einem leichter schmelzbaren Glase eingefügt, und ein solches Gemenge muss ungefähr denselben Schmelzpunkt zeigen, wie das nicht entglaste Glas.

Ohne leugnen zu wollen, dass alle Gläser sich entglasen können, hält der Verf. doch dafür, dass diejenigen Gläser, welche reich an Kalk und Magnesia sind, sich am leichtesten zersetzen, und er schreibt besonders der Magnesia eine wesentliche Rolle bei der Entglasung zu. Die Magnesia stammt aus dem Sande oder aus dem Kalkstein, welchen man zur Fabrikation des Glases verwendet, her; in Blanzy benutzt man den Kalkstein von Auxey, welcher nicht weniger als 20 Proc. kohlensaure Magnesia enthält. Die Magnesia trägt zur Schmelzbarkeit der Silicate, welche das Glas bilden, bei, indem die Schmelzbarkeit um so grösser ist, je mehr verschiedene Basen vorhanden sind. Aber wenn die Verwendung solcher magnesiahaltiger Kalksteine in Bezug auf möglichste Ersparniss von Brennmaterial vortheilhaft ist, so macht sie andererseits auch eine sehr rasche Verarbeitung des Glases nothwendig, so dass man vermeidet, dass dasselbe krätzig wird, dass es in Folge der Bildung von Pyroxen, welcher bei zu lange fortgesetzter Schmelzung der Glasmasse entsteht, sich zu entglasen anfängt.

Bontemps[1]) findet sich veranlasst, den Auslassungen von Henri-

1) Bontemps, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 4 p. 166.

vaux[1]) über die Arbeit von Wieser[2]) über die Entglasung des Glases alle Bedeutung abzusprechen. Die Untersuchungen Wieser's bezeichnet er als äusserst werthvoll.

Paul Ebell[3]) hat (im Fr. Knapp'schen Laboratorium in Braunschweig) eine umfassende Untersuchung ausgeführt über das Kupferrubinglas und verwandte Gläser, deren Ergebnisse wir im Folgenden mittheilen. Am Schlusse der vor einigen Jahren von M. Müller[4]) publicirten Arbeit über das Rubinglas mit Gold ist auf die naheliegende Anschauung hingewiesen, wonach das Glas Metalle im regulinischen Zustande zu lösen vermag und das Rubinglas einfach als eine erstarrte Lösung von metallischem Gold in Glas aufzufassen ist. Ueber diese, die eigentliche Natur des Goldglases, konnte jedoch damals nicht endgiltig abgeschlossen werden, ohne gründliches Studium eines anderen sehr verwandten Gegenstandes, nämlich des mit Kupfer roth gefärbten Glases. Die nachstehende Arbeit enthält nun neben einigen Nachträgen über das goldhaltige Glas das Ergebniss der Studien über die kupferrothen, über die mit Silber gefärbten Gläser, sowie einigen Erscheinungen bei den bleihaltigen Gläsern, welche die oben für das Goldglas ausgesprochene Ansicht in ihrem ganzen Umfang bestätigen.

Zwei Hauptformen sind es, in denen das goldhaltige Glas auftritt. Die homogenere, gleichmässig durchsichtige hat allein praktische Bedeutung; die andere, worin das Gold als Ausscheidung feinzertheilt enthalten ist, das durchgegangene Goldglas findet keine Anwendung. Anders bei den Kupfergläsern. Ausser dem blauen mit Kupferoxyd gefärbten Glase, welches hier nicht weiter in Betracht kommt, kennt die Praxis dreierlei mit Kupfer roth gefärbte Gläser: den Kupferrubin, das dem Goldrubin entsprechende schöne hochrothe Glas der Kirchenfenster u. s. w., das Hämatinon und den Aventurin. Während dem Goldrubin zahlreiche wissenschaftliche Untersuchungen gewidmet sind, haben die kupferrothen Gläser, ihrer grösseren Wichtigkeit ungeachtet, nur in sparsamen Maasse Bearbeitung gefunden, am stiefmütterlichsten der Kupferrubin selbst.

Die bei weitem wichtigste Arbeit verdankt man v. Pettenkofer[5]). Sie erstreckt sich zunächst nur auf den von ihm wieder erfundenen Hämatinon und einige Betrachtungen über den Aventurin, während sie dem Rubin nur ganz gelegentliche Bemerkungen widmet. Wie er von dem Hämatinon nachwies, bildet dieser unmittelbar nach dem Zusammenschmelzen einen rothbraunen Glasfluss, der erst durch einen nachfolgenden Process, nämlich durch andauerndes Glühen bei der Temperatur der beginnenden Erweichung, in das opake hochrothe Glas, den eigentlichen Hämatinon übergeht. Aehnlich besteht der Aventurin, wie schon früher bekannt, in zwei Zuständen: in dem

1) Jahresbericht 1873 p. 465.
2) Jahresbericht 1872 p. 401.
3) Paul Ebell, Dingl. Journ. CCXIII p. 53, 131, 213, 321, 401 u. 497; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1348, 1411, 1480, 1538.
4) Jahresbericht 1871 p. 431.
5) Jahresbericht 1855 p. 146; 1857 p. 176 u. 183.

unmittelbaren Fluss ohne die Krystallflitter und in dem eigentlichen Aventurin, worin die Krystalle erst durch einen secundären Process entwickelt werden. Nach v. Pettenkofer beruht die Bildung beider Gläser auf einer Krystallisation und zwar — wie namentlich aus der Härte im mineralogischen Sinn geschlossen wird — einer Krystallisation von kieselsaurem Kupferoxydul [1]). Das frisch geschmolzene Glas repräsentirt nach ihm ferner den amorphen Zustand, wie der fertige Hämatinon und Aventurin den krystallinischen Zustand. Die Existenz des kieselsauren Kupferoxyduls angenommen, lägen die Dinge soweit klar, aber neben amorph und krystallinisch giebt es keinen dritten Zustand, wohl aber ein drittes rothes Kupferglas, den durchsichtigen Rubin. Wenn in jenen beiden Gläsern roh und fertig der amorphe Zustand und der krystallinische vorliegt, was ist dann der Kupferrubin? Auch dieser besteht in zwei Zuständen, farblos und roth angelaufen, besteht jedoch ohne alle Ausscheidungen. v. Pettenkofer macht darüber die Bemerkung: das Anlaufen des Kupferrubins sei ebenfalls nur der Uebergang von kieselsaurem Kupferoxydul aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand, die rothe Farbe sei eine Ausscheidung von Krystallen dieser Verbindung, aber von Krystallen in geringer Menge und von solcher Winzigkeit, dass sie selbst unter dem Mikroskop nicht wahrnehmbar seien. Diese nur nebenbei und gelegentlich gegebene Erklärung ist nicht gut annehmbar. Krystalle bedürfen, um in einer Grundmasse unsichtbar zu sein, nicht der äussersten Kleinheit; es genügt, wenn sie in den physikalischen, namentlich optischen Eigenschaften gleich oder nahezu gleich sind mit der Grundmasse. Nun sind die Ausscheidungen, die hier in Frage kommen — wie der Hämatinon und Aventurin ausweist — von der Grundmasse in allen Richtungen verschieden; diese ist durchsichtig und grün, jene opak und roth. Sie können also auch beim äussersten Grade von Kleinheit nicht unsichtbar sein, denn sie müssten dann nicht blos dem menschlichen Auge, sondern auch dem Lichtstrahl entgehen.

Nach v. Pettenkofer's Darlegung bleibt demnach die Natur des Kupferrubins ganz und gar zweifelhaft, während das Hämatinon eine Ausscheidung von sehr kleinen mikroskopischen, der Aventurin von grösseren Krystallen aus kieselsaurem Kupferoxydul wäre. Diese Verbindung ist jedoch völlig problematisch und ihr Bestehen — wie schon in der Nachschrift zu Müller's Abhandlung vom Jahre 1871 [2]) hervorgehoben worden — in hohem Grade unwahrscheinlich, weil starke Mineralsäuren das Kupferoxydul in Oxyd und metallisches Kupfer spalten und nicht abzusehen ist, warum die Kieselerde im feurigen Fluss sich anders verhalten soll. Auch ist bekanntlich Wöhler [3]) bei einer Untersuchung des Aventurin zu sehr abweichenden Ansichten gelangt, denn er hält die Krystalle in dieser Art Glas

1) Auch H. Rose hat bei Gelegenheit die Vermuthung ausgesprochen, es bilde sich beim Schmelzen kieselsaures Kupferoxydul; dieses zersetze sich bei niederen Temperaturen und scheide das Oxydul in Krystallen aus.

2) Jahresbericht 1871 p. 450.

3) Dingl. Journ. 1843 LXXXVIII p. 158.

einfach für metallisches Kupfer. — Während Frémy und Clémandot[1]) bei ihren übrigens nicht weiter entscheidenden Versuchen über den Aventurin sich auf Wöhler's Ansicht stützen, versucht später Hautefeuille[2]) nachzuweisen, dass die Krystalle darin kein metallisches Kupfer sein könnten, weil sie mit Quecksilbersalzen (durch Verquickung) nicht heiss werden. Er nimmt an, die Krystalle, die er seinen Versuchen nach nicht für metallisches Kupfer hält, seien kieselsaures Kupferoxydul, schliesst sich also der Pettenkofer'schen Ansicht (dessen Abhandlung er jedoch nicht zu kennen scheint) an. Mit dem Hämatinon haben sich die nach v. Pettenkofer genannten Beobachter nicht befasst. Noch muss besonders hervorgehoben werden, dass man bis dahin durch blosses Zusammenschmelzen des Glassatzes mit Kupferoxydul kein rothgefärbtes Glas erhielt; v. Pettenkofer z. B. bediente sich eines Kupferhammerschlags so reich an Oxydul, dass er ein rothes Pulver beim Zerreiben gab, und schmolz dieses mit dem Satze in einer nur Stickstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd enthaltenden Atmosphäre unter Umrühren mit einem Kupferstab zusammen, erhielt jedoch nur ein grünes Glas. Nur bei gleichzeitiger Anwendung von Reduktionsmitteln, wie Eisen und Kohle, entstand ein rothbrauner Fluss, beziehungsweise Hämatinon.

Die im Vorstehenden erwähnten Untersuchungen über die mit Kupfer rothgefärbten Gläser bieten, wie man sieht, wesentliche Lücken, Widersprüche und Dunkelheiten; sie haben unsere Kenntnisse mit zahlreichen und wichtigen Beobachtungen bereichert, aber zu einer abgeschlossenen allseitig befriedigenden Erkenntniss der Natur dieser Kunstprodukte nicht geführt. In der That kann eine solche Erkenntniss nur aus dem vergleichenden Studium der drei Gattungen von Kupferglas — Rubin, Hämatonin und Aventurin — hervorgehen, während man sie immer nur einzeln oder zu zweien höchstens untersucht hat. Ein vergleichendes Studium muss nicht nur alle drei Gattungen der mit Kupfer roth gefärbten Gläser in ihren verschiedenen Phasen, sondern auch alle analogen Fälle der farbigen Gläser, namentlich des Goldes und Silbers umfassen; es darf sich nicht auf das blosse chemische Verhalten beschränken; es muss vielmehr auch die übrigen Seiten des Verhaltens in sein Bereich ziehen. Damit ist die Aufgabe bezeichnet, die sich eine Reihe von Untersuchungen im hiesigen Laboratorium gesteckt hat. Eine Anzahl anderer hiermit in nur mittelbarem Zusammenhange stehende Fälle sind späterer Untersuchung vorbehalten. Dahin gehört die bis jetzt noch völlig räthselhafte Färbung des Glases mit Kohle[3]), die Milchgläser und theilweise die Emaille, sowie der Chromaventurin und gewisse mit Borax geschmolzene kupferhaltige Gläser (Pettenkofer's Astralit) — alle einer anderen Kategorie von Erscheinungen angehörig.

---

1) Dingl. Journ. 1846 XCIX p. 465.

2) Jahresbericht 1861 p. 296.

3) Die Erklärung von Pelouze (Reduktion von Sulfaten im Glas) kann mindestens nicht allgemein gültig sein. Denn die im hiesigen Laboratorium angestellten Controlversuche mit absolut Schwefelsäure freiem Glas gaben eine intensive und ausgezeichnete Färbung mit Kohle. Kn.

I. Von den mit Kupfer roth gefärbten Gläsern. 1) *Das Rubinglas als Lasur.* Die Glasmacherkunst lehrt zweierlei Wege zur Herstellung von Kupferrubin, nämlich nach Art der Lasur wie beim Färben des Glases mit Silber, dann durch Ueberfang. Die erste, selten zur Anwendung kommende Art ist eine Färbung des in Stoff und Form fertigen Glases. Man reibt Kupfer-, Eisenhammerschlag und Ocker mit Terpentinöl zu einem zarten, mit dem Pinsel auf die zu färbende Stelle aufzutragenden Schlamm und brennt den getrockneten Ueberzug in der Muffel ein. Ein Theil des kupferhaltigen Zusatzes geht in das Glas ein, welches davon eine dunkelgrüne Farbe annimmt; der Rest mit Ocker hängt lose auf der Oberfläche und wird mit der Bürste beseitigt. Damit ist nur der Grund zur Rubinfarbe gelegt, deren Entwickelung in einem zweiten Process, einem reducirenden Glühen in der Muffel erfolgt, in der man Holzkohlen vertheilt hat. In der Regel fällt das Roth im ersten Brand etwas düster aus und muss erst in einem zweiten und dritten Feuer auf den vollen Ton gebracht werden. Es ist angenommen, dass die Farbe nur auf bleifreien Kaligläsern geht, nicht einmal auf dem ebenfalls kalihaltigen Bleikrystall [1]). Eine auf ganz ähnlichem Wege zu Stande gekommene Färbung beobachtet man häufig in chemischen Laboratorien beim Verbrennen organischer Substanzen mit Kupferoxyd. Oft ist sie sehr auffallend und tritt dann meist an der Stelle auf, wo das Kupferoxyd liegt, mitunter an der mit Kupferspänen bedeckten Stelle, oft fehlt sie gänzlich. In dieser Beobachtung der zufälligen Färbung von Glasröhren bot sich ein bequemer Weg zum Studium der Erscheinung beim Färben durch Lasur, also dem Färben des starren Glases.

Die Versuche sind, wo nicht das Gegentheil angegeben, mit Verbrennungsröhren aus strengem Glase in dem mit Glas geheizten Ofen zur Analyse organischer Verbindungen angestellt, ausnahmsweise auch über dem Bunsen'schen Brenner. Im Röhrenofen kann die Temperatur bis zum mässigen Erweichen des Glases gebracht werden, kaum über dem Bunsen'schen Gasbrenner. Bei der ersten Versuchsreihe diente eine mit Terpentinöl zu Schlamm abgeriebene Mischung von schwarzem Kupferoxyd mit Holzkohlenpulver und Thon, ähnlich wie in der Praxis; der Thon macht die Mischung besser am Glase haften. Durch Eingiessen dieser Mischung und Umschwenken gelangt man leicht dahin, die innere Fläche der Röhren gleichförmig zu überziehen, die dann getrocknet und im Gasröhrenofen längere Zeit geglüht wurden. Weder bei dunkler, eben sichtbarer Rothglut, noch bei dem höchsten Glühgrade, bei welchem sich die Röhren bereits durchbogen, kam eine rothe Färbung zum Vorschein. Sie zeigte sich ebensowenig, als man den Thon wegliess, oder als man während des Glühens Leuchtgas oder Wasserstoffgas durchleitete. Das Kupferoxyd fand sich einfach reducirt, einmal auch als metallischer Ueberzug auf dem Glase. Rohre aus leichtflüssigerem Glas und ein Stück Tafelglas mit derselben Mischung bestrichen und in der Muffel behandelt, verhielt sich ebenso wie die Röhre und blieb ohne alle Färbung. Bei einem Theil der Versuche mit den Röhren

---

1) Bontemps, Guide de Verrier; Paris 1868 p. 545.

waren indessen Spuren von Färbung bemerklich und zwar in Gestalt von schwachrothen vereinzelten Flecken, namentlich wenn man nach längerem Einbrennen der Mischung — gewöhnlich 1 bis 2 Stunden fortgesetzt — zuletzt Wasserstoffgas durch das glühende Rohr leitete. Diesem Winke folgend, versuchte man die Wirkung desselben Gases auf die von den ersten erfolglosen Versuchen noch gebliebenen Röhren. Ein solches Rohr aus strengflüssigem Glase bei der eben sichtbaren Rothglut mit einem Gemenge von Kupferoxyd, Kohlenpulver und Thon mit Terpentinöl behandelt, wurde entzwei geschnitten, eine Hälfte von der Mischung entleert, im Gasverbrennungsofen auf die stärkste Hitze gebracht und Wasserstoff durchgeleitet. Sofort entwickelte sich eine tiefe Rubinfärbung. Dasselbe geschah bei Wiederholung mit der zweiten Hälfte des Rohres und bei einem Rohr, welches zur organischen Analyse mit Kupferoxyd gedient hatte. Als man ein strengflüssiges Glasrohr mit blossem Kupferoxyd (mit Hülfe von etwas Terpentinöl) überzog und zuerst eine Zeit lang in Sauerstoffstrom, dann in Wasserstoffstrom glühte, entwickelte sich die gleiche tiefe volle Rubinfarbe. Ganz dieselbe Erfahrung machte man bei der Behandlung mit metallischem Kupfer statt Kupferoxyd. Streng- und leichtflüssige Röhren mit Kupferdrehspänen oder gefälltem metallischen Kupfer (letzteres mit Thon und Terpentinöl angemacht) im Wasserstoffstrom länger geglüht, gaben keine Färbung, nur einmal schwache vereinzelte Flecken. Wurde dagegen das Rohr erst mit dem Kupfer $^3/_4$ Stunden für sich, also in der Luft, und dann erst im Wasserstoffstrom geglüht, so trat tiefrothe Färbung ein in dem vorher farblosen oder gelblichen Glase. Ein mit Kupferdrehspänen rothgefärbtes Rohr, nach dem Entleeren zwei Stunden im Luftstrom geglüht, verlor die Farbe vollkommen. Nachdem es farblos geworden, wieder im Wasserstoffstrom geglüht, entwickelte sich die rothe Farbe von neuem, nur etwas weniger intensiv als vorher. Ein schmales Stück Spiegelscheibe mit Kupferoxyd, Kohlenpulver und Thon in der Muffel bis zum beginnenden Entweichen in Umgebung von Holzkohlenstücken geglüht, hatte oberflächlich eine rothe Farbe angenommen. Die Gewichtszunahme betrug nach Entfernung der aufgestrichenen lose anhängenden Masse 0,06 Grm. Die Thatsachen reden klar. Die Entwickelung der rubinrothen Farbe auf dem fertig gebildeten Glase gelingt nur, wenn die Oberfläche zuerst mit einer Kupferverbindung imprägnirt und diese alsdann im Glase durch Wasserstoff (oder Kohlenoxyd) reducirt wird. Unter der Muffel, wo eine unmittelbare Färbung stattzufinden schien, geschah wegen der allmäligen Steigerung der Temperatur die Imprägnation im ersten Stadium, die Reduktion durch die Atmosphäre von Kohlenoxyd im zweiten Stadium der vollen Glut.

Dass das Kupfer als Oxyd in das Glas übergeht, darüber kann wenig Zweifel bestehen. Dieses Oxyd giebt eine blaue oder blaugrüne Färbung von sehr geringer Intensität, die bei der auf die äusserste Oberfläche beschränkten Imprägnation, also bei der ungewöhnlichen Dünne der gefärbten Schicht dem Auge verschwindet. Beim Einbrennen von Lasur in der Praxis ist die Farbe des Kupferoxydes nach dem ersten Feuer übrigens deutlich sichtbar. Die daraus entwickelte Rubinfarbe ist im Gegentheil ungeheuer

intensiv und selbst bei den allerdünnsten Schichten ungemein in die Augen springend. Die gleich anfangs zugesetzten Reduktionsmittel können ebensogut wegbleiben; sie sind ohne Bedeutung, Terpentinöl durch seine Flüchtigkeit, und Kohlenpulver, weil es bei seiner geringen Menge in den Versuchen nicht lange genug Stand hält, um die Wiedererzeugung von Kupferoxyd zu hindern. Wasserstoff (oder Leuchtgas) gleich anfangs durchgeleitet, färben nicht roth, weil sie durch verfrühte Reduktion die Imprägnation hindern. Dass die Imprägnation des Glases bei so niederer Temperatur schon vor der Erweichung des Glases stattfindet, kann nicht befremden, denn diese Erscheinung findet häufig — beim Färben des Glases mit Silberpräparaten bei noch viel niederen Temperaturen — statt. Kupferoxydul bildet sich in der Regel nur bei Oxydation mit grossem Ueberschuss von Metall; in obigen Versuchen sind immer nur verhältnissmässig geringe Mengen in Wirksamkeit. Die Entstehung von Kupferoxydul beim anfänglichen Glühen ist schon aus diesem Grunde sehr unwahrscheinlich oder doch nur bei den Versuchen mit Drehspänen denkbar. Welches ist aber der durch Reduktion des vom Glas aufgenommenen Kupferoxydes entstehende rubinroth färbende Körper? Gewöhnlich glaubt man die Bildung von Kupferoxydul annehmen zu sollen, aber dieser Annahme stellen sich gewichtige Bedenken entgegen. Beim Glühen von Drehspänen im Luftstrom in einem strengflüssigen Rohre überzogen sich diese mit schwarzem Oxyd in dicker Schichte; als man nacher, ohne etwas zu ändern, Wasserstoff durch das glühende Rohr leitete, färbte sich das Rohr schön rubinroth, während das Kupfer zu Metall (nicht Oxydul) reducirt wurde. Es müsste also das Kupferoxyd gleichzeitig und bei absolut gleicher Temperatur im Glase zu Oxydul, ausserhalb des Glases zu Metall reducirt sein. Unmittelbare Versuche mit Kupferoxydul sind nicht wohl durchzuführen, weil dasselbe zu leicht veränderlich, zu leicht reducirt und zu leicht oxydirt wird. Der Weg der Lasur eignet sich weniger zur endgiltigen Entscheidung über diesen Körper als Schmelzversuche.

2) *Rubinglas durch Schmelzung.* Während das durch Lasur erzeugte Glas stets unmittelbar nach eingetretener Wirkung des Reduktionsmittels in der hochrothen Farbe auftritt, zeigt das durch Zusammenschmelzen aus Glassatz erzeugte ein anderes Verhalten. Es existirt bekanntlich in zwei Zuständen, farblos und hochroth. Nach vollendeter Schmelzung und klarem Fluss rasch abgekühlt, erscheint das Glas farblos (oder doch nur schwach grünlich etc. je nach den zufälligen Nebenbestandtheilen, wie Eisen etc.). Wird das richtig geschmolzene farblose Glas nachträglich auf die Temperatur seiner Erweichung erhitzt, so entwickelt sich die hochrothe Farbe plötzlich durch die Masse. Diese in der Glasmacherkunst unter dem Namen „Anlaufen" bekannte Erscheinung ist genau wie bei dem Goldrubin. Beim Erkalten im Schmelztiegel des Laboratoriums erscheint das Kupferrubin im Allgemeinen gesprochen gefärbt, aber in der Regel nicht homogen. Sehr selten kamen farblose Partien vor, die Masse ist leberfarbig, theils dunkel rothbraun durchsichtig, theils rothbraun bis hochroth opak, beide Zustände in Streifen und Flecken nebeneinander. Aus der Färbung des Glases als Lasur geht hervor, dass schon sehr geringfügige Mengen Kupfer hinreichen, um die volle rothe

Färbung hervorzubringen. Beim Schmelzen gelingt der Rubin mit solchen geringen Mengen nicht, wahrscheinlich weil sie zu schwer vor Oxydation zu schützen sind; sie gelingt auch mit sehr reichlichen Mengen nicht, weil dann andere, ins Gebiet des Hämatinon fallende, Erscheinungen eintreten. Die folgenden Versuche sind zur Aufklärung bestimmt über die Menge des dem Glase einzuverleibenden Kupfers und die Wahl der geeigneten Kupferpräparate. Sie sind — bis auf wenige Fälle, wo das Gegentheil jedesmal ausdrücklich angegeben ist — mit einem, den Schmelzvorrichtungen des Laboratoriums am besten entsprechenden, bleiischen Glassatz A aus

Sand	Mennige	Potasche und Kalisalpeter		
48	60	12	8	= 128 Gew.-Th.

angestellt. Man gab diesem Satz den Vorzug, theils weil er hinreichend leichtflüssig, theils weil bleiische Gläser besonders zur Färbung geeignet sind. Anschliessend an die Versuche mit Lasur in den Glasröhren benützte man zur erstern Reihe der Schmelzungen Kupferoxyd mit einem Reduktionsmittel. Als solche äussern verschiedene Körper im Princip gleiche Wirkung, wie Eisenhammerschlag, metallisches Zinn, Zink, Kohlenpulver, aber sie sind von sehr ungleichem praktischen Werthe. Kohle entwickelt eine belästigende Menge Gas und bildet wegen zu rascher Wirkung Ausscheidung von Kupferkönigen am Boden des Tiegels. Zink verbrennt zu schnell. Hammerschlag wirkt angemessen, färbt aber das Glas stark. Weitaus am entsprechendsten ist Zinnfolie, in das klar geflossene Glas unter Umrühren untergetaucht. Sie bietet nur die Gefahr, dass sie bleiische Gläser unter gewissen Umständen in einen schwarzen Fluss verwandelt — eine secundäre Erscheinung, welche mit der Färbung durch Kupfer nichts zu thun hat.

Obiger Satz A zu Bleiglas mit 0,4 pro mille Kupferoxyd geschmolzen, gab kein Rubinglas, weder wenn das Kupferoxyd als solches, noch wenn es als Lösung von schwefelsaurem Kupfer sehr verdünnt mit dem Satze gemengt wurde; weder mit Zinnfolie, noch mit Hammerschlag. Auch nicht in der Art, dass ein Theil des Glases für sich mit Kupferlösung, ein anderer Theil mit Eisenhammerschlag geschmolzen und beide Gläser dann unter Umrühren zusammengegossen wurden. Derselbe Satz A mit 2 pro mille Kupferoxyd und Zinn wie oben, oder einem Ueberschuss von Hammerschlag, lieferte einmal (mit 1 Proc. Zinn) ein vollkommenes, in Wasser gegossen farblos, schön und rasch anlaufendes Rubinglas; alle übrigen Versuche mit dem gleichen Zusatz an Kupfer misslangen. Man sieht, dass die Menge des Kupferzusatzes mit 2 pro mille entschieden und weitaus hinreichend, aber die Behandlung zu schwierig ist. Denn auch 5 pro mille Kupferoxyd gaben mit Hammerschlag noch keine gelungene Schmelzungen, aber mit Zinn ($1^1/_2$ Proc.) ein dunkelrothes, in Wasser abgeschreckt farbloses und schön anlaufendes Glas. Erst bei Zusatz von 1 Proc. Kupferoxyd fingen die Schmelzungen an regelmässig Rubin zu liefern, sowohl mit Hammerschlag ($1^1/_2$ Proc.), als mit Zinnfolie (2 Proc.) bei einer Schmelzzeit von $1^1/_2$ Stunden. Die Schmelzhitze eines tragbaren Windofens bei Koksfeuer reichte hin. Unter 12 Schmelzungen gab nur eine Schmelzung einen etwas unvollkommenen Rubin und keine misslang. Bei einigen dieser Versuche mit 1 Proc. Kupferoxyd

liess man sich angelegen sein, aus dem Tiegel von dem Zeitpunkt des vollen Flusses an nach dem Einbringen des Zinns fortlaufende Proben zu ziehen — in einem Fall so, dass nach 2 Stunden Schmelzzeit die erste, dann von Stunde zu Stunde eine Probe gezogen wurde, im Ganzen fünf. Es war sehr schlagend zu erkennen, dass die Rubinfärbung anfangs ungenügend sich erst im Laufe des Schmelzens nach und nach auf die volle Höhe entwickelt. Das im Tiegel erkaltete Glas war leberfarbig mit opaken rothen Streifen, einige Mal von der Farbe des Zinnobersiegellackes. Beim Ausgiessen in Wasser findet man häufig die dickeren Klumpen roth, das dünne und fadenartige Glas farblos; ähnlich — aber nur die dünnsten Theile farblos — beim Ausgiessen auf eine trockene Thonplatte. Zur Beurtheilung der Schmelzprodukte ist (neben dem Mikroskop, wovon weiter unten) das Ueberfangen unerlässlich. Im Kleinen verfährt man zweckmässig so, dass man eine weiche Glasröhre unten zuschmilzt, in das geschlossene Ende ein linsengrosses Stück der Schmelze fallen, mit dem Rohr in der Flamme zusammengehen lässt und zur Kugel ausbläst. Das dunkle leberbraune Korn der Schmelze giebt einen ins Bräunliche gehenden gelben Fleck vom Umfang einer Kirsche, welcher über der Gasflamme sogleich schön blutroth anläuft.

Es war von Interesse den Kupfergehalt des fertigen Glases, nachdem seine völlige Umwandlung in Kupferrubin, an der Hand dieser Proben constatirt war, — mit der Quantität des zugesetzten Kupfers zu vergleichen. Zu dem Ende wurde Bleiglassatz A mit 1 Proc. Kupferoxyd geschmolzen, nach dem völligen Fluss 2 Proc. Zinnfolie zugegeben, unter das Glas gedrückt, umgerührt und mit Schmelzen (bei Koksfeuer im tragbaren Windofen) $1^1/_2$ Stunden fortgefahren, bis in Wasser gegossene Proben ein farbloses, etwas ins Gelbe stechendes, tief und schön roth anlaufendes Rubinglas lieferten.

a) 2,0435 Grm. dieses Glases gaben 0,0165 Schwefelkupfer (Cu_2S) und 0,032 Schwefelzinn (SnS_2), entsprechend 0,66 Proc. des Rubinglases an Kupfer und 1,38 Proc. an Zinn; nahezu gleiche Atome, nämlich 1 Cu : 1,1 Sn.

Bei einem anderen Versuch wurde der Glassatz A in zwei gleiche Theile getheilt und jeder zuerst für sich, der eine mit 1 Proc. Kupferoxyd, der andere mit $1^1/_2$ Proc. Hammerschlag niedergeschmolzen. Nachdem beide gleichmässig geflossen, wurden sie unter Umrühren vereinigt und die Mischung so lange im Feuer des Windofens gelassen wie oben, bis nach anderthalb Stunden in Wasser gegossene Proben als farbloses, gelbliches, schön anlaufendes Glas erstarrten. Von diesem im Wasser abgeschreckten Glase gaben:

b) 2,064 Grm. an Schwefelkupfer 0,011 Grm. und an Eisenoxyd 0,0205 Grm., entsprechend 0,42 Proc. Kupfer und 0,959 Eisenoxydoxydul des fertigen Rubinglases.

Es berechnet sich daher

	das metall. Kupfer zu:	das Eisenoxydoxydul zu:
beim fertigen Rubinglase . . .	0,42 Proc.	0,959 Proc.
beim Satze	0,44 „	0,75 „

Ebenso bei dem vorigen Glase:

	das metall. Kupfer zu:	das Zinn zu:
beim fertigen Rubinglase . . .	0,66 Proc.	1,38 Proc.
beim Satze	0,88 „	2,00 „

Bei dem beträchtlichen Gewichtsverlust, welchen der Satz im Schmelzen erleidet, hätte der Gehalt des fertigen Rubinglases an Kupfer in demselben Verhältniss grösser ausfallen müssen als im Satze. Der Umstand, dass das Gegentheil eintrat und der Kupfergehalt in dem einen Fall dem des Satzes kaum gleich, im andern Fall merklich kleiner ausfiel, dieser Umstand beweist, dass sich entweder metallisches Kupfer beim Schmelzen abgeschieden, oder dass das Rubinglas nicht homogen war. Letztere Eigenschaft ist in der That nur sehr schwierig, und bei Schmelzversuchen im Kleinen kaum jemals vollständig zu erreichen. In einem weiteren oben erwähnten Versuche ist ein vollkommen sattgefärbtes Rubinglas mit einem Zusatze von 2 pro mille Kupferoxyd zum Glassatze erzielt worden; nach obigen Analysen waren von 1 Proc. Kupferoxyd im Satze nahe 7 pro mille resp. 9 pro mille Kupfer in's Glas eingegangen, also beträchtlich mehr. Der grössere Versatz mit Kupferoxyd hat indessen weniger die Bedeutung, eine grosse Menge des färbenden Kupfers in's Glas zu bringen, als vielmehr die Bedeutung, es dem Glase mit Sicherheit einzuverleiben. Bleiglas ist zur Entwickelung der rothen Farbe mit Kupfer bekanntlich nicht unersetzlich. Schmelzungen mit Bruchstücken von käuflichem Hohlglas und 1 Proc. Kupferoxyd lieferten ebenfalls Rubin. Auch ein Glasfluss aus 20 Gew.-Th. Sand und 46 Gew.-Th. calcinirter Soda (ohne Kalk oder Bleioxyd) nahm mit 2 Gew.-Th. Kupferoxyd und Eisenfeile die rothe Farbe an.

Die vom Verf. angestellten nachstehenden Versuche haben den Zweck zu ermitteln, ob und wie weit sich das Kupferoxyd durch metallisches Kupfer bei der Erzeugung von Rubinglas ersetzen lässt. Eine Schmelzung von zerstossenem Spiegelglas und 1 Proc. metallischem (aus Oxyd mit Wasserstoff reducirtem) Kupfer — beides nach Zusatz von Eisenhammerschlag eine Stunde lang im tragbaren Windofen im Fluss erhalten — gab ein verneinendes Ergebniss. Es erfolgte ein grünes, nicht anlaufendes Glas; der Hitzegrad war offenbar für die Strengflüssigkeit des Glases unzureichend. Man wählte daher für die folgenden Schmelzungen ein leichtflüssigeres Glas und höheren Hitzegrad im gemauerten Windofen mit 40 Fuss hoher Esse. Bleiischer Satz A mit 1 Proc. reducirtem Kupfer wurde in einer — in einem hessischen Tiegel (mit dichtschliessendem Deckel) eingesetzten — Porcellantasse zwei Stunden der höchsten Temperatur ausgesetzt. Das nicht ausgegossene, langsam abgekühlte Glas bestand aus einer rothen und aus einer schwarzbraunen Schichte, von denen keine beim Ueberfangen vor der Glasbläserlampe anlief; nur einige farblose spärliche Theile an der Oberfläche zeigten die Erscheinung. Dagegen ergab die Wiederholung desselben Versuches ein vollkommeneres Rubinglas, in Wasser gegossen farblos und gut anlaufend, in Tiegel erkaltet leberig. Die Bildung von Kupferrubin unmittelbar durch Schmelzen mit metallischem Kupfer steht also fest, nur erfolgt sie im Allgemeinen schwieriger, giebt auch eine weniger feurige Farbe und ist zum

Ueberfangen weniger geeignet. Die Schwierigkeit liegt sicherlich nur darin, dass auf diesem Wege das Glas die nöthige Menge des färbenden Materiales nur langsam und erst bei höherem Hitzegrade aufnimmt.

Die herkömmliche Anschauung, welche die rothe Farbe des Rubinglases dem Kupferoxydul oder seinem Silicate zuschreibt, legt ein besonderes Gewicht auf Versuche mit diesem Körper, denen die letzte Reihe der Schmelzungen gewidmet ist. Die Erfahrung im Grossen giebt darüber keine Anhaltspunkte. Sie wendet zwar häufig den oxydulhaltigen Kupferhammerschlag aber stets mit Zusatz von Reduktionsmitteln an, ohne welche sie ihren Zweck nicht zu erreichen scheint. Es kam bei den vorgenommenen Schmelzungen — zu denen man aus Kupferoxyd durch Zucker (nach Art der Fehling'schen Probe) reducirtes, sehr feinzertheiltes Oxydul verwendete — wesentlich darauf an, sowohl Reduktion als Oxydation zu vermeiden. Beim ersten Versuch war das Kupferoxydul dem Satz (bleiischer Satz A) möglichst gleichmässig beigemischt. Man suchte während der $2^1/_2$stündigen Schmelzung schädliche Einflüsse durch Einleiten von Kohlensäure in den Tiegel zu beseitigen. Es entstand ein dunkel grüngelbes Glas mit einigen rothen Streifen; das Glas war zwar stellenweise gefärbt, aber das ungefärbte Glas konnte beim Ueberfangen in keiner Weise zum Anlaufen gebracht werden. Das zweifelhafte Ergebniss rührte offenbar von der Unvollkommenheit der Maassregel her; die Wirkung der Kohlensäure wird durch die starken Strömungen in der hochglühenden Umgebung gelähmt; die lange Zeit vor dem Eintritt des Flusses giebt dem Kupferoxydul zu viel Spielraum zu chemischen Umsetzungen und die lange Schmelzzeit im offenen Tiegel Anlass zu störenden secundären Erscheinungen. In den folgenden Schmelzungen liess man daher den Satz zuerst zu klarem Glase fliessen, setzte dann das Kupferoxydul unter raschem Umrühren zu und liess den wohlbedeckten, in die Kohlen eingebetteten Tiegel 1 bis höchstens 2 Stunden im Feuer. Auf diese Weise gab der bleiische Satz A mit 1 Proc. Kupferoxydul, bei hohem Hitzegrad 2 Stunden lang geschmolzen, ein blaugrünes Glas mit Kügelchen von metallischem Kupfer am Boden; ganz dasselbe erfolgte mit 4 Proc. Kupferoxydul bei einstündigem Schmelzen und mässiger Rothglut. Ebenso verhielt sich Spiegelglas und ein aus Sand, Potasche und salpetersaurem Baryt geschmolzenes Glas, beide mit 1 Proc. Kupferoxydul; ersteres als strengflüssiges, letzteres als leichtflüssiges bleifreies Glas gewählt. Man vermied beim Umrühren selbstverständlich eiserne Geräthe und bediente sich theils eines Kupfer- theils eines Glasstabes. Direct zugesetztes Kupferoxydul gleicht in seiner Wirkung keineswegs dem mit Reduktionsmitteln versetzten Kupferoxyd. Auch von Pettenkofer erhielt durch Zusammenschmelzen eines Satzes aus Kalk und Soda mit 10 Proc. im Fluss zugesetzten Kupferhammerschlag in einer Atmosphäre des Schmelzofens, die keinen freien Sauerstoff mehr enthalten konnte, schlechterdings nur ein Glas von schwarzgüner Farbe, ohne Spur von Roth oder auch nur von einer gemischten Farbe, in welcher Roth enthalten sein konnte. Es steht mithin fest, dass Kupferoxydul dem Glase einverleibt keine rothe Farbe bedingt. Es wird einfach in metallisches Kupfer und Kupferoxyd gespalten, welches letztere — durch die Verbrennungs-

gase im Glase nicht reducirbar — dieses letztere wie gewöhnlich blaugrün färbt. Nur als secundäre Erscheinung, durch dauernde Einwirkung des flüssigen Glases auf das abgeschiedene Metall entstehen topische Rothfärbungen. Diese treten nur in verschwindendem Umfang — als leichte Aureolen um die Metallkügelchen — auf, weil das Kupfer in dem glühenden Fluss des Glases, also bei einer den Schmelzpunkt dieses Metalles erreichenden Temperatur, abgeschieden wird, bei der es zu schnell regulinische Massen bildet. Giebt man das Oxydul gleich dem Satze zu, so bleibt das Metall länger zertheilt und bietet so breitere Gelegenheit zur Rothfärbung des Glases; so bei dem ersten Versuch mit Kupferoxydul.

Erhitzt man durchsichtiges rothes, durch Lasur erzeugtes, nicht zu tief gefärbtes Rubinglas — z. B. die Glasröhren der eingangs beschriebenen Versuche — im Verbrennungsofen für organische Analyse längere Zeit, etwa 3 Stunden lang unter Durchleiten von Wasserstoff, so verschwindet die rothe Farbe gänzlich und ist das Glas alsdann nicht mehr zum Anlaufen zu bringen. Die Rubinfarbe durch Wasserstoff anfangs hervorgerufen, wird in derselben Wasserstoffatmosphäre wieder zerstört. Die Zerstörung der Farbe kann demnach nicht Einwirkung des Wasserstoffes, sondern nur fortgesetzte Einwirkung des Glühens sein. In der That blieb die Erscheinung dieselbe bei fortgesetztem Glühen in Kohlensäure oder Stickstoff ganz dieselbe — ebenso als man vor dem Glühen erst längere Zeit Kohlensäure durch das Rohr leitete, um die Luft möglichst vollständig auszutreiben. Es genügt, dass das durch Lasur erhaltene Rubinglas sich während des Glühens in einer indifferenten Atmosphäre befindet. In keinem Falle kann die Erscheinung einfach auf Oxydation, auf Umwandlung des Kupfers der rothen Farbe in Oxyd beruhen. Offenbar hängt die Erscheinung damit zusammen, dass die rothe Färbung nur in einer unmessbar dünnen Schichte der äussersten Oberfläche ihren Sitz hat und die Menge des in's Glas eingegangenen Kupfers ungemein klein ist. Bei fortgesetztem Erhitzen ziehen sich diese winzigen Antheile in das Innere der Röhrenwand von der heisseren Aussenfläche zurück. Die Farbe ist dann nicht mehr hervorzubringen, entweder in Folge zu weit gegangener Verdünnung des färbenden Stoffes, oder weil das wenige Kupfer doch Gelegenheit gefunden, sich in Oxyd umzuwandeln, und im Inneren von den Reduktionsmitteln — der wesentlichen Bedingung der Rubinfärbung — nicht mehr erreicht wird. Auf diesen Zusammenhang weisen einige anderweitige Thatsachen hin — zunächst die, dass durch Schmelzung erzeugter, also kupferreicherer Rubin die Farbe unter gleichen Umständen nicht verliert; ferner das Verhalten des blaugrünen Kupferoxydglases, welches durch Glühen im Wasserstoffstrom nur auf der äussersten Oberfläche roth wird.

3) *Optisches Verhalten des Rubinglases.* Zu den am meisten in die Augen springenden Erscheinungen bei den Rubingläsern aus Kupfer gehört das verschiedenartige Ansehen, mit dem sie nach den Umständen auftreten. Nicht nur Rubingläser verschiedener Darstellung, auch Rubingläser nach derselben Vorschrift und auf gleiche Weise erzeugt, fallen meist von abweichendem Ansehen aus. Ja selbst bei dem Produkte einer und derselben Darstellung bemerkt man sehr gewöhnlich auffallende Verschiedenheiten. Kupfer-

rubin durch Lasur entsteht nicht aus einem anfangs farblosen, dann anlaufenden Glase; er erscheint unter allen Umständen sogleich roth — bei mässiger Imprägnation des Glases mit dem färbenden Material als klares durchsichtiges Blutroth, — bei einer Imprägnation über den zur Entwickelung des satten Roths hinausgehenden Grad, getrübt bis undurchsichtig karneolartig, von mehr kupferrother Farbe. Der Kupferrubin der Glashütten, durch Ueberfang und Anlaufenlassen hergestellt, erscheint gegen das Licht gehalten wie der Lasur von mässiger Imprägnation, als klares Blutroth; auf einem dunklen Hintergrund, oder besser noch mehrere Tafeln aufeinander gelegt, im reflectirten Licht betrachtet, erscheint er mit deutlicher rother Trübung — und zwar in Gestalt von Wolken wegen ungleicher Vertheilung des färbenden Körpers. — Der Kupferrubin durch Schmelzung, in Wasser glühend abgelöscht, farblos, erscheint im Tiegel erkaltet oder auf eine Platte ausgegossen, im Allgemeinen leberfarbig, aber fast nie homogen; hellere opake Streifen wechseln mit dunklen aber nicht getrübten Partien. Die opaken Streifen gehen von braunroth bis in die Farbe des Zinnobersiegellackes. Je nach Gang und Gelingen der Schmelzung, je nach der Vertheilung des färbenden Stoffes, je nach der Art des Erkaltens (ausgegossen, im Tiegel u. s. w.), je nachdem die erstarrende Masse dicker, dünner oder Fäden sind, entstehen solche mehr oder weniger starke Abweichungen im Ansehen. Zur klaren Erkenntniss der Ursachen der beschriebenen Erscheinungen, ein Ausfluss des innersten Wesens der mit Kupfer roth gefärbten Gläser, sei die mikroskopische Untersuchung der allein zum Ziele führende Weg. Aber der Gegenstand verlangt eine angemessene Behandlung mit diesem Instrument — nämlich Untersuchung bei zweierlei Beleuchtung. Im durchgehenden Lichte erhält man Bilder von einseitiger Natur, die zwar im Einzelnen wichtige Aufschlüsse geben, aber im Ganzen leicht auf irrige Vorstellungen führen. Ungleich entscheidender und belehrender sind die Bilder unter auffallendem Lichte eines durch eine Sammellinse verdichteten, auf das Object gelenkten Strahlenbündels. Nur durch Combination der beiden Gattungen von Bildern gelangt man zu vollkommener Erkenntniss der Erscheinung. Selbstverständlich ist das diffuse Tageslicht zu schwach und bedarf die Beleuchtung mit der Linse directes Sonnenlicht oder die Flamme einer Argandlampe.

Ueberfangene Rubingläser des Handels und Rubingläser durch Lasur durch das blosse Auge im reflectirten Lichte wolkig trüb, erscheinen auch unter dem Mikroskop im durchfallenden Lichte so — und zwar schon bei mässiger Vergrösserung (80 bis 150fach) wie in einem zarten nebelartigen Schleier, welcher übrigens der Durchsichtigkeit noch wenig benimmt. Kleinere Gegenstände durch das Glas gesehen, z. B. ein untergelegter Glasfaden zeigt vollkommen deutliche scharfe Umrisse. Im reflectirten Lichte im Mikroskop gesehen, stellt sich die Erscheinung, ohne wesentliche Aenderung, nur ungleich deutlicher dar: der leichte Nebel tritt mit hellerer leuchtender Farbe als eigentliche Trübung hervor; die Trübung ist aber auch bei der stärksten Vergrösserung noch nicht lösbar. Dagegen zeigen die dem blossen Auge undurchsichtigen opalartigen Lasuren im durchfallenden Lichte eine derbere Trübung, die sich eben zu lösen beginnt und im reflectirten Lichte

von einem höchstfeinen glänzenden Korn, als eine Wolke leuchtender Punkte erscheint. Beide Arten Rubinglas, überfangene und Lasuren, treten unter dem Mikroskop in jeder Beleuchtung immer nur roth in verschiedenen Tönen auf; gänzlich frei von Trübung sind sie als Ueberfang kaum zu finden, lassen sich auch durch Lasur nicht leicht, wohl aber durch Ueberfangen im Kleinen herstellen. Schmilzt man ein Korn Kupferglas in eine Glasröhre ein, so erhält man durch Aufblasen eine im Inneren mit dem ungefärbten oder kolophoniumfarbigen Kupferglas überzogene Kugel. Hält man diese Kugel über den Cylinder einer brennenden Lampe, indem man sie vorsichtig der heissesten Stelle nähert, so kann man es ohne Schwierigkeit dahin bringen, dass das Anlaufen sehr allmälig eintritt. Zieht man die Glaskugel in dem Augenblick zurück, wo das Roth eben angefangen hat zu erscheinen, so hat man einen blutrothen Rubin ohne alle Trübung, gleichsam einen absoluten Rubin. Denn die Trübung ist nur das Merkmal davon, dass das Glas bereits den eigentlichen Zustand von Rubin um etwas überschritten hat, dass es begonnen hat, in das folgende Stadium einzutreten. Dieses Stadium kennzeichnet sich durch die Bildung von undurchsichtigen Ausscheidungen. In dem käuflichen Ueberfangglas, sowie in den nicht karneolartigen Lasuren sind diese Ausscheidungen nur eben angedeutet als leichter, mikroskopisch unlösbarer Nebel, welchen das unbewaffnete Auge nur im reflectirten Lichte wahrnimmt, aber im durchfallenden Lichte übersieht. Es übersieht ihn, wie beim Lesen den Staub auf der Brille, weil es bei dem überreichlich durchfallenden Lichte die Gegenstände jenseits des Glases deutlich und mit vollen Umrissen erblickt, sich also auf die unermesslich feinen Theilchen der Trübung in der unmittelbaren Nähe nicht zu fixiren vermag. Unter dem Mikroskop bei durchfallendem Lichte sind keine Bilder von anderweitigen Gegenständen vorhanden, welche das Auge zerstreuen, während sich die stark vergrösserten Theilchen des Nebels im Focus befinden; so ist das Auge gezwungen, sich darauf zu fixiren und der Nebel wird sichtbar. Beim Betrachten derselben Gläser auf dunklem Hintergrund, empfängt das unbewaffnete Auge von dem klaren Theil des Glases nur sehr wenig Licht, weil der überwiegende Betrag der Strahlen durchgeht und, indem ihn die dunkle Fläche des Hintergrundes verschluckt, somit verloren geht; dagegen wird das Licht von der Trübung ebenso überwiegend zurückgeworfen, sie wird zum einzigen Gegenstand, welchen das Auge fassen kann, und somit wahrnehmbar. Bei den opalartigen Lasuren ist die Trübung ungleich stärker ausgebildet, ihre Theilchen zu grösserem Umfang entwickelt und ungleich dichter gesäet. Das Auge sieht beim Durchblicken keine Umrisse der jenseits befindlichen Gegenstände; es kann unter allen Umständen nur noch die Trübung (unter dem Mikroskop bei auffallendem Licht am schärfsten, zu getrennten leuchtenden Pünktchen aufgelöst) sehen. Das Verhältniss der Trübung zu dem klaren Theil des Glases, also die Menge und Beschaffenheit der Ausscheidung, hängt zumeist von der Art der Abkühlung ab und kann bei ein und demselben Glase sehr verschieden ausfallen, wie folgender lehrreicher Versuch beweist.

Ein Stück käuflicher Ueberfangrubin, bei dem nur im reflectirten Lichte ein leichter Nebel zu bemerken war, einige Stunden lang in der Muffel bei

der Temperatur der kaum beginnenden Erweichung erhalten, so dass weder Verbiegung noch Abrundung der Kanten stattfand, hatte sein Ansehen völlig geändert: an die Stelle des durchsichtigen Hochroths war ein in jeder Lage gegen das Licht undurchsichtiges Braun, eine derbe Trübung getreten. Unter dem Mikroskop im durchfallenden Lichte stellte sich das opake braunrothe Glas als eine lichtgrüne durchsichtige Grundmasse mit dunklen, tief braunschwarzen Wolken durchzogen dar — letztere bei starker Vergrösserung als deutliche Granulation erkennbar. Im auffallenden Lichte gewährt das Glas ein gänzlich verschiedenes Bild; es erscheint als eine schöne hellleuchtende glührothe Masse, die sich schon bei mittlerer Vergrösserung wie eine Milchstrasse in Wolken von glänzenden rothgelben Pünktchen, eingebettet in eine Grundmasse von dunkler unbestimmter Farbe auflöst. Dieses Verhalten — schwarze Punkte in grünem Glas, bezüglich rothgelb glänzende Punkte in dunkler Masse — beweist, dass die Ausscheidungen undurchsichtig und von hellrother Farbe sein müssen. Dasselbe ist der Fall bei den meisten durch Schmelzen erzeugten Rubinen. Schwerer und selten gelingt es nämlich Rubinglas durch Schmelzen, wenn es nicht in Wasser abgeschreckt wird, im normalen Zustande als absoluten Rubin zu erhalten — ohne Ausscheidung. Ein Produkt der bereits beschriebenen Schmelzungen mit 2 *pro mille* Kupferoxyd und Zinn als Reduktionsmittel stellte einen solchen Rubin im strengen Sinn des Wortes dar. Das Glas im Tiegel erkaltet und auf eine Platte ausgegossen ist ohne getrübte Streifen und Zonen, eine gleichmässige, tief rothbraune, nicht leberige Masse. Splitter und dünne Stücke sind für das blosse Auge und Mikroskop rubinroth durchsichtig im durchgehenden Lichte und im auffallenden Lichte unter dem Mikroskop so gut wie gar nicht sichtbar zu machen, weil alle reflectirenden Theile — also Ausscheidungen — fehlen. Für das blosse Auge sieht das Glas durch die starke Absorption des Lichtes dunkel aus. Zum Zustandekommen eines solchen Glases sind besondere glückliche Umstände, nicht zu rasche und nicht zu langsame Abkühlung erforderlich; ferner von färbendem Stoff, welcher noch nicht als Ueberschuss gelten kann. Auch bei einer anderen Schmelzung von 5 *pro mille* Kupferoxyd mit Zinn gelang dies noch fast ebensogut.

Die Rubine durch Schmelzen mit mehr Kupferoxyd — 1 Proc. und darüber —, so homogen sie auch aussehen mögen, sind es in der That nicht, sondern enthalten, wie ihre leberige Beschaffenheit schon andeutet, stets Ausscheidungen in heterogener Grundmasse. Im durchfallenden Lichte unter dem Mikroskop verschwindet die Leberfarbe gänzlich und man erblickt ein grünes Glas mit dunklen Punkten durchsäet; im auffallenden Lichte verschwindet auch diese Farbe und die Glassplitter erscheinen überraschend und täuschend wie hochrothglühende Körper in hellrother Farbe, die sich bei hinreichender Vergrösserung wieder in zahllose höchst feine Punkte derselben Farbe auflöst. Das Glas besteht sonach (ganz wie der in der Muffel geglühte Ueberfangrubin) aus einer durchsichtigen grünen Grundmasse mit ausgeschiedenen hellrothen Partikeln. Im unbewaffneten Auge vermischen sich, wie schon v. Pettenkofer dargethat hat, beide Farben zu Braun. Im

durchfallenden Licht erblickt man die Grundmasse mit ihrer wirklichen Farbe, die Auscheidung als Projection undurchsichtiger, darum unbeleuchteter Körperchen, als dunkle Punkte. Im auffallenden Lichte verschwindet umgekehrt die Grundmasse und springen nur die grell beleuchteten Körperchen der Ausscheidung mit ihrer eigenthümlichen Farbe in's Auge; denn diese allein reflectiren Licht, weil undurchsichtig. Zuweilen finden sich in den Schmelzungen auch Partien mit rother Grundmasse — namentlich bei dünnerer Masse, Fäden u. s. w. Beim Ueberfang bildet das leberfarbige Glas einen wenig gefärbten bräunlichen Ueberzug, welcher, wie schon oben bemerkt, gut anläuft.

Geht man mit dem Betrag des Kupferoxyds noch höher, über 1 Proc. hinaus auf 4 und 5, auf 9 Proc., immer mit entsprechendem Zusatze von Reduktionsmitteln, so bleiben auch diese grösseren Zuschläge dem Glase einverleibt. Um zu sehen, wie weit die Aufnahmsfähigkeit des Glases für Kupferoxyd unter Einwirkung von Reduktionsmitteln gehe, schmolz man bei höchster Rothglut 3 Gew.-Th. bleiischen Glassatz (der eingangs gegebenen Vorschrift) mit 1 Gew.-Th. Kupferoxyd und 2 Gew.-Th. metallischem Zinn. Es erfolgte nach dem Abkühlen im Tiegel an der Luft ein ganz opakes, rothbraunes, streifiges Glas von sehr mattem Glanz, einigermaassen schlackenähnlich, mit viel groben und feineren runden Kupferkörnern in der Masse. Ein Theil des Glases wurde beim Herausnehmen des Tiegels aus dem Feuer so beiss als möglich in viel Wasser gegossen und zur Analyse auserlesene Stücke verwendet, in dem keine Metallkörner mit dem Auge wahrnehmbar waren. Beim Zerreiben im Achatmörser, wo auch die kleinsten Kupferkörner unter dem Pistill fühlbar und durch Abplatten augenfälliger werden, entfernte man die noch vorkommenden wenigen, dem Auge entgangenen Metallkörnchen sorgfältigst. Die Bestimmung der Kieselerde geschah — wie gewöhnlich — durch Aufschliessen mit kohlensaurem Natron, jene des Zinnes als Halbschwefelzinn; ein anderer mit Bariumoxydhydrat aufgeschlossener Antheil diente zur Bestimmung des Kupfers als Halbschwefelkupfer und ein dritter mit Fluorwasserstoff aufgeschlossener Antheil zur Bestimmung des Kali als Sulfat. Man erhielt:

Kieselerde	38,55 Proc.
Zinnoxyd	13,79 „
Bleioxyd	36,34 „
Kali	3,86 „
Kupfer	6,75 „
Sauerstoff	0,71 „
	100,00 Proc.

Geht man, um einen festen Anhaltspunkt zum Vergleich zu gewinnen, von der Kieselerde aus, so ergiebt sich, dass auf 100 Gew.-Th. derselben im Satze (88,9 Kupferoxyd oder) 70,4 Gew.-Th. Kupfer kommen, im fertigen Glase dagegen nur 17,5 Gew.-Th. Von dem zugesetzten Kupfer (des Oyxdes) ist also nur eben der vierte Theil dem Glase einverleibt. Immerhin ist die Aufnahmsfähigkeit für Kupfer beim Rothfärben bedeutend und ohne Vergleich — wenigstens 30mal grösser als beim Gold im günstigsten Fall.

Dieses kupferreiche Glas verhielt sich im Ganzen, so wie es aus der Schmelzung im Tiegel hervorging, nicht wesentlich anders wie die Glasflüsse mit wenig Kupfer. Es bildet einen leberigen, hie und da in's Graue und Schwarze spielenden Fluss mit hochrothen Adern, matt und in Stücken ganz undurchsichtig. Unter dem Mikroskop, wo nur die allerdünnsten Splitter durchsichtig erschienen, hatten diese eine Rubinfarbe mit Ausscheidungen — im auffallenden Licht gesehen — von zahllosen Flimmern in glänzender hellrother Farbe. In kaltem Wasser abgeschreckt, liefert es tief braunschwarze glänzende Körner, weder opak noch matt und schlackenartig, sondern ganz und gar von Ansehen und Beschaffenheit des Glases; unter Vergrösserung ergab es sich oberflächlich farblos, im Inneren rubinroth, durchsichtig, mit spärlicheren Auscheidungen. Der nicht abgeschreckte, aber auf einer trockenen Platte ausgegossene, sowie der an der Tiegelwand haftend gebliebene Theil gaben beim Zerreiben ein Pulver etwa wie Blauholzextract oder Kino-Gummi, rothbraun. Unter starker Vergrösserung bemerkte man in einer dunklen, nicht gefärbten Grundmasse einzelne sehr getrennt liegende eckige Körner, viel grösser und deutlicher als obige Ausscheidungen im rothen Grunde, allem Anschein nach krystallinisch, in der Projection, soviel sich erkennen liess, Quadrate. Ein Ueberfang liess sich wegen Strengflüssigkeit durch den starken Zinnzusatz nicht herstellen.

Zwei andere Proben Glas (Bleisatz) mit 9 Proc. Kupferoxyd geschmolzen, nahmen ihrem Verhalten nach eine mittlere Stellung zwischen dem vorigen und den Gläsern mit 1 Proc. und weniger Kupferoxyd ein. Sie stellten im Tiegel erkaltet einen leberbraunen Fluss dar — glänzend, spiegelnd, dunkelbraun wie Kino, mit rothbraunen opaken Streifen. In Wasser abgeschreckt ohne opake Streifen, tief schwarzbraun; dünne Splitter unter dem Mikroskop theils ganz farblos, theils rubinroth durchsichtig, letztere im auffallenden Lichte schwarz, nur mit Andeutung von Ausscheidung. Der Ueberfang lief roth an, unter Vergrösserung mit Oberlicht gelbrothe Ausscheidungen zeigend; ebenso das zu Fäden ausgezogene Glas, nur die Ausscheidung mit deutlicheren Punkten. Ein erbsengrosses Stück, länger von dem Gebläse geglüht und an der Luft erkaltet, zeigte in einander gewickelte, marmorartige, siegellackrothe neben dunkelbraunen Streifen; das Pulver — für das blosse Auge wie bemerkt von der Farbe des Blauholzextractes — zeigt unter dem Mikroskop im durchfallenden Licht durchsichtiges Rubinroth, im auffallenden Licht ausgezeichnet die Farbe eines rothglühenden Eisens.

Eine seltenere und nur hie und da an vereinzelter Stelle vorkommende Erscheinung bei den beiden beschriebenen Schmelzungen mit viel Kupferoxyd, sind zeisiggelbe, etwas ins grasgrüne stechende Partien. Bei dem beschriebenen Glase mit 6,7 Proc. Kupfergehalt lässt sich dieser Zustand durch Einschmelzen in eine Glasröhre und Ausziehen in einen dicken Faden unschwerer hervorbringen; die Farbe des eingeschmolzenen Flusses war melassenbraun, ziemlich durchsichtig und lief nachträglich gelinde erhitzt nicht roth sondern zeisiggelb bis helllehmfarben opak an. Unter dem Mikroskop bei Oberlicht betrachtet, löste sich lehmfarbige Masse in eine Ausscheidung von glänzenden,

sehr feinen, dichtgehäuften gelben Flimmern in einer Grundmasse von schwacher, nicht zu bestimmender Farbe.

Die Anführung dieser Einzelheiten soll nur zum Nachweis dienen, dass äusseres Ansehen und Beschaffenheit der mit Reduktionsmitteln geschmolzenen kupferhaltigen Gläser nicht sowohl von ihrem Gehalt an Kupfer, als vielmehr von den Umständen bei der Behandlung, insbesondere der Art der Abkühlung abhängt, welche auch bei ein und derselben Schmelzung — je nach dem Ausgiessen in Fäden, in dünnerer oder dickerer Masse, auf Platte oder in Wasser, Erstarren im Tiegel u. s. f. — ungemein wechselt. Alle Gläser von 1 pro mille bis zum höchsten Versatz mit Kupferoxyd zeigen in der Hauptsache die gleiche Beschaffenheit, einfach durch Schmelzen und Erkalten hergestellt, eines leberigen, bald mehr, bald weniger opaken Flusses. Der Versatz mit 9 Proc. Kupferoxyd entspricht dem Hämatinon, ein solcher mit 4 bis 5 Proc. dem Aventurin; aber auch die Gläser machen, durch blosses Schmelzen dargestellt, keine eigentliche Ausnahme von der Regel. Man kann nur sagen, dass die Gläser mit steigendem Versatz an Kupferoxyd immer mehr zu Ausscheidungen neigen und mehr opak ausfallen. Ein Glas bildet nicht darum Hämatinon, weil es mit 4 bis 5 Proc. ein Glas bildet, nicht darum Aventurin, weil es mit 9 Proc. Kupferoxyd geschmolzen ist, sondern nur weil diese Gläser nach dem Schmelzen gewisse Ausscheidungen entwickeln und diese Ausscheidungen bei dem betreffenden Versatz an Kupferoxyd am besten gelingen.

4) *Hämatinon.* Hämatinon ist derjenige Zustand des mit Kupfer roth gefärbten Glases, bei welchem die Ausscheidungen massenhaft auftreten, den Fluss vollkommen opak machen, nach der Art der Emaille für den Eindruck durch das unbewaffnete Auge bestimmend werden und zugleich so beschaffen sind, dass das Ganze in hochrother Farbe, im gelungensten Fall von der Farbe des Zinnobersiegellackes, erscheint. Es ist schon angeführt worden, dass selbst bei Schmelzungen mit weniger als 1 Proc. Kupferoxyd mitunter solche zinnoberrothe Partien an vereinzelten Stellen auftreten. Wie v. Pettenkofer in seiner Untersuchung über die antiken Hämatinone gelehrt hat, erhält man dieselben sicher durch Schmelzen von bleihaltigem Glase mit ungefähr 9 Proc. Kupferoxyd und Eisenhammerschlag zu einem möglichst gleichförmigen leberfarbigen Fluss, den man nach dem Erstarren mehrere Stunden lang einer der beginnenden Erweichung entsprechenden Glühhitze aussetzt. Erst während dieses Nachglühens entwickelt sich die hochrothe Farbe und opake Beschaffenheit. Die Anwendung von Eisenhammerschlag als Reduktionsmittel ist keine Bedingung, aber in so ferne bequemer als Zinn, weil das Eisen ein weit leichtflüssigeres, leichter herzustellendes Glas liefert. Ebenso ist der Zusatz von gebrannter Magnesia höchstens ein Förderungsmittel. Folgendes sind die Ergebnisse der eingehenden mikroskopischen Untersuchung eines von v. Pettenkofer selbst dargestellten (im Besitz Fr. Knapp's befindlichen) zinnoberrothen Hämatinon.

Das Stück, ungefähr 12 bis 15 Kubikcentim. gross, ist für das blosse Auge ganz homogen, ohne Adern, Wolken u. dergl., dicht und geschlossen opak. Der Bruch ist muschelig, nicht matt, von mässigem Glanz. Auch

sehr flache Splitter sind opak und hochroth wie das Ganze, nur an den äussersten Kanten etwas durchscheinend. Das Pulver ist bedeutend blässer, mehr fleischfarben und ohne alles Feuer. Schon bei mässiger Vergrösserung im durchfallenden Lichte lösen sich dünne flache Splitter in eine anscheinend farblose Grundmasse und zahllose sehr gleichvertheilte, schwarze nicht allzufeine Punkte auf. Bei stärkster Vergrösserung (800fach) und derselben Beleuchtung treten die Punkte in sehr dünnen günstig gestalteten Splittern stark auseinander, liegen durch ziemlich weite Zwischenräume der farblosen Grundmasse getrennt, sind zählbar und besitzen eine bestimmte, deutlich erkennbare eckige Figur, weitaus herrschend die eines Quadrates, selten anscheinend und undeutlich die eines Polygons (Sechs- oder Achteck?). Die Figuren erscheinen auf den ersten Blick meist wie in der Mitte durchlöchert, nämlich mit einem hellen Fleck (Reflex), der aber bei scharfer Einstellung verschwindet, so dass die ganze Fläche schwarz erscheint. Alle diese Figuren sind von auffallend gleichen oder doch sehr wenig verschiedenen Dimensionen. Von Nadeln, Spiesen etc. nirgends eine Spur. Es ist einleuchtend, dass die dunklen Punkte oder Flächen von der Ausscheidung eines undurchsichtigen krystallisirten Körpers herrühren, dessen Krystallform von der Art sein muss, dass sie in allen Lagen in derselben oder in sehr ähnlichen Projectionen erscheint, wohl des tesseralen System. Der helle Reflex in der Mitte bei nicht ganz scharfer Einstellung spricht gegen den einfachen, aber mehr für den Pyramidenwürfel; an genauere Bestimmung ist bei der Kleinheit des Objectes nicht zu denken. Im auffallenden Lampenlicht unter dem Mikroskop gleichen die Splitter ausgezeichnet einem hochroth glühenden Körper, die rothe Farbe über das Gelb vorherrschend; schon bei 80facher, besser bei 150facher Vergrösserung, scheidet sich das Rothgelbe als getrennte, nicht sehr feine Punkte in einer dunklen Grundmasse; eine Minderzahl der Punkte erscheint als gelbe glänzende Flimmer, die Mehrzahl als matte rothe Körner — eins und das andere offenbar je nach der zum Reflectiren des Lichtes mehr oder weniger günstigen Lage der Flächen. Die Form ist bei dieser Beleuchtung von oben, eben der Reflexe wegen, nur höchst undeutlich zu erkennen, aber die Reflexe haben stets die Form einer Pfeilspitze oder eines Circumflexes (/\). Die Ausscheidungen im Hämatinon sind also deutliche Krystalle eines undurchsichtigen, hellrothen, glänzenden Körpers, ganz ebenso wie die Ausscheidungen in dem leberigen Rubinglas der oben beschriebenen Flüsse, nur massenhafter, gehäufter, grösser, statt Punkte schon entwickelte Krystallgestalten.

Der Gesammteindruck des Hämatinon auf das unbewaffnete Auge rührt vorwiegend von den beschriebenen Ausscheidungen, aber doch nicht ausschliesslich davon her; selbstverständlich spricht die Grundmasse mit. In dem v. Pettenkofer herrührenden mikroskopisch analysirten Hämatinon liess die Grundmasse bei der Vergrösserung keine deutliche Farbe erkennen, aber farblos ist sie deswegen nicht, denn eine Farbe muss schon sehr tief sein, wenn sie in Splittern als mikroskopisches Object sichtbar sein soll. Bei dem hochrothen Hämatinon haben sich die Dinge auf ein nicht so leicht festzuhaltendes Gleichgewicht abgeglichen: es ist kein unreducirtes Kupferoxyd

aber auch kein Eisenoxydul mehr vorhanden, oder so wenig von beiden, dass sie keine merkliche Färbung in Grün bedingen. Man sieht die ausgeschiedenen rothen Körner durch ein von Eisenoxyd rothgelb gefärbtes Glas. Es ist keine das Roth störende, sondern eine es noch hebende Mischfarbe entstanden. Ist die Grundmasse grün, so wird unter gleichen Umständen der Hämatinon mehr oder weniger in's Braune gehen, wozu in der That grosse Neigung vorhanden. Selbstverständlich hängt der Gesammteindruck auch von der Menge der Ausscheidung in der Grundmasse ab. Je dichter und gedrängter diese in der Grundmasse liegen, um so überwiegender wird von den rothen Körperchen reflectirtes Licht in's Auge gelangen, um so mehr wird die Wirkung der Farbe der Grundmasse in den Hintergrund treten oder verschwinden. Nicht blos Ausscheidung, sondern auch möglichst reiche und dichte Ausscheidung gehört zum Begriff des Hämatinon. Unter der Muffel längere Zeit gelinde glühend erhaltener rother Ueberfangrubin verwandelt sich in ein braunes, opakes Glas, von Hämatinon nur in der Farbe verschieden. Das braune Glas enthält rothgelbe, getrennt liegende Punkte ganz wie der Hämatinon, aber verhältnissmässig dünngesäet in einer stark grün gefärbten Grundmasse. Betrachtet man dasselbe Glas statt auf der breiten Fläche auf der Kante, so erscheint der Ueberfang nicht mehr als braune Fläche, sondern als hochrothe opake Linie. In der einen Lage sind die Ausscheidungen bei der Dünne des Ueberfanges nicht zahlreich genug, um das Grün auszustechen, in der anderen Lage, hochkant gesehen, bietet die Projection dem Auge eine hundertfache Menge der ausgeschiedenen Körner; das Roth schlägt durch. Ganz ähnlich gab eine Schmelzung von Bleiglas [1]) mit 4 Proc. Kupferoxyd und Zinn, besonders langsam abgekühlt, einen Hämatinon für das blosse Auge schon sehr fühlbar in's Braun gehend, unter starker Vergrösserung von dem hochrothen Pettenkofer'schen nicht zu unterscheiden: Dieselben Ausscheidungen in dunklen Quadraten von gleicher Grösse, hellroth im auffallenden Licht, nur viel dünner gesäet und in einer bei 80maliger Vergrösserung noch deutlich grün gefärbten Grundmasse.

Ein für die Natur des Hämatinon sehr maassgebender und entscheidender Punkt ist die Form der Krystallausscheidungen. Sie ist von der Art, wie schon erörtert, dass keine Dimension wesentlich die andere überwiegt und von vielen kleinen Flächen begrenzt. Wie das mikroskopische Bild lehrt, kommen im Verhältniss nur wenige Flächen normal, d. h. so gegen das Auge zu liegen, dass sie das auffallende Licht als Spiegel voll zurückwerfen. Diese Flächen werden als helle gegen das übrige stark abstechende Flimmer von gelber kaum in's Rothe gehender Farbe gesehen. Die überwiegende Mehrzahl der Flächen sendet wegen ihrer nicht normalen Lage kein directes sondern nur confuses Licht nach dem Auge und gibt daher den Körnern das Ansehen von mattem Roth. Jenes Gelb mischt sich im Auge mit dem Roth und bewirkt Hebung des Tons. Eine Ausscheidung von anderer Form, z. B. von Blättern, würde zuverlässig etwas anderes als Hämatinon bilden. Davon liegt der thatsächliche Beweis vor. Wenn man v. Pettenkofer's hoch-

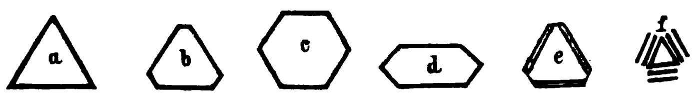
1) Weiter unten bei 5) Aventurin näher angegeben.

rothen Hämatinon vor dem Gebläse als Ueberfang behandelt oder in ein Glasrohr einschmilzt und zu einem Faden auszieht, so verschwinden alle Ausscheidungen; Ueberfang oder Faden bilden eine durchsichtige Masse. In diesem Zustand äusserst geneigt zum Anlaufen, nimmt dieser Ueberfang nach Umständen zweierlei Form an: als Rubinroth und als Lehmgelb. Nur bei sehr vorsichtiger Annäherung zur Flamme gelingt es den Rubinzustand — welcher übrigens ganz der gewöhnliche ist — festzuhalten, denn die grosse Menge des dem Hämatinon einverleibten färbenden Stoffes drängt zu reicheren Ausscheidungen. Bei einigermaassen kräftiger Einwirkung der Flamme gerinnt die harzbraune zu einer opaken lehmgelben Masse von stumpfer unreiner Farbe. Unter stärkerer Vergrösserung (etwa 200fach) löst sich die gelbe Masse als Milchstrasse in eine dichte Wolke von leuchtenden Flammen auf. Diese Ausscheidung ist dieselbe, welche bei den Flüssen zu Rubinglas sporadisch vorkommend erwähnt wurde. Dort trat die Ausscheidung in grüner Grundmasse zeisiggelb, hier tritt sie in brauner Grundmasse lehmgelb auf. Sie ist die dichteste, welche überhaupt vorkommt in den mit Kupfer gefärbten Gläsern, gelb ohne Einmischung von Roth, allseitig hochglänzend, ohne Einmischung von matten Theilchen und gehört in Farbe und Ansehen, aber auch nach der Entstehungsursache nicht der Kategorie des Hämatinon sondern der des Aventurin an.

Der Hämatinon ist stets eine Ausscheidung aus dem bereits starren, in den ersten Anfängen des Erweichens begriffenen und dauernd erhaltenen Glas. Dieser Zustand des Glases gestattet bereits eine gewisse Beweglichkeit der Moleküle aber in engen Grenzen, er lässt die Bildung von Krystallen aber keine Ausbildung von grösseren Individuen zu. Die Krystalle fallen bei der Reichlichkeit des zur Abscheidung drängenden Stoffes überschwänglich reichlich, sehr mikroskopisch und von einer Form aus, welche den Eindruck des matten im blossen Auge wesentlich begünstigt. Verschieden in Farbe, Form und Zustandekommen sind die ebenfalls krystallinischen Ausscheidungen, welche das Wesen des Aventurin ausmachen.

5) *Aventurin.* Wie der Hämatinon, so entsteht auch der Aventurin durch Ausscheidungen aus dem Glase, aber die Ausscheidungen sind nicht mehr mikroskopisch, sondern für's blosse Auge millimetergross vorliegende Körper. Ihre Form, wie sie sich schon bei 80facher Vergrösserung in's Einzelne genau in der Projection darstellt, ist das gleichseitige Dreieck (a in Fig. 59), fast immer mit etwas abgestutzten Ecken (b), öfter bis zum regel-

Fig. 59.



mässigen Sechseck (c); auch gestreckte Sechsecke kamen vor (d), sehr selten Quadrate. Bei günstiger Gestalt der Splitter des Glases und passender Beleuchtung kann man mit Bestimmtheit wahrnehmen, dass die Dreiecke nicht

aus einer sondern aus vier Flächen bestehen (e). Je mehr die Fläche der Dreiecke durch geneigte Lage parallel mit der Sehlinie wird, um so mehr verschmälern sie sich, bis sie zu einem äusserst dünnen geraden Strich zusammenschwinden, der sehr leicht zu übersehen, nur bei scharfer Einstellung des Mikroskops hervortritt. Die charakteristischen Körper in dem Aventurin besitzen demnach, genau wie dies schon Wöhler angegeben, die Form von äusserst dünnen, krystallinischen Blättchen. Klebt man einen kleinen Splitter Aventurin auf eine zugeschmolzene Glasröhre und bläst zur Kugel auf, so werden die einzelnen Blättchen mit der Grundmasse, worin sie eingebettet liegen, auseinandergereckt, erstere bis zum Zerreissen. Es lösen sich dabei von den Dreiecken regelmässige Balken ab (f), welche die Spaltungsflächen bezeichnen. In dem feinen Pulver durch Zerreiben von einem Splitter Aventurin im Achatmörser, wird man die Blättchen vergebens mit dem Mikroskope suchen, sie sind darin verschwunden; ein flacher Splitter, worin sich die ausgeschiedenen Körper unter dem Mikroskop leicht zählen lassen, enthielt 21 Blättchen; nach dem Zerreiben war kein einziges mehr aufzufinden. Bei der grossen Dünne der Blättchen werden diese nämlich zwischen dem Glaspulver zu feinen, in dem Mikroskop kaum mehr auffindbaren Partikeln zerrissen, die man nur schwerer als dunkle, unscheinbare, zusammengeballte Massen zwischen den Glastrümmern erkennt. Die Blättchen besitzen nämlich einen hohen Glanz, welcher mit der Zerstörung der Flächen unter dem Pistill vernichtet wird. Sie erscheinen im durchgehenden Lichte betrachtet vollkommen schwarz; im auffallenden Lichte nach den Umständen mit zweierlei Farbe. Ist die Lage der Blättchen gegen das Licht so, dass ihre Fläche vollkommen spiegelt, also das Licht voll reflectirt, so erscheinen sie tombakgelb; im anderen Fall bei schwacher, nicht blendender Beleuchtung feuerroth. Aus dem beschriebenen Verhalten zusammengenommen geht hervor, dass die Blättchen des Aventurin krystallinische Ausscheidungen sind und aus einer nicht spröden, sondern weichen, biegsamen, undurchsichtigen Masse von metallischem Ansehen bestehen, in eine durchsichtige Glasmasse eingebettet, von in's Braune gehender honiggelber Farbe (mit schwachen Unterschieden der Schattirung).

Wie man sieht, haben die Ausscheidungen im Hämatinon und im Aventurin Haupteigenschaften gemein; die krystallinische Beschaffenheit und die Farbe, nach Umständen glänzend gelb oder matt hellroth. Der überaus grosse Unterschied beider Gattungen im Ansehen ist nur durch folgende Umstände bedingt. Im Hämatinon sind die Ausscheidungen klein und äusserst dicht gesäet, im Aventurin gross und verhältnissmässig dünn gesäet; beim Hämatinon sind die Krystalle nach allen drei Dimensionen nahe zu gleich ausgebildet, beim Aventurin bilden sie fast nur Flächen mit verschwindender dritten Dimension; in Folge dieses Unterschiedes der Krystallgestalt bieten die Körnchen des Hämatinon nur sehr wenige spiegelnde Flächen und diese von geringster Ausdehnung, im Aventurin dagegen grosse und stark spiegelnde Flächen. Nichts natürlicher daher, als dass der Hämatinon auf das blosse Auge nur mit den vorwiegenden nichtspiegelnden Oberflächen seiner Ausscheidungen wirkt und roth erscheint, während das Auge im Aventurin nur

die schimmernden gelben und in Zahl, Glanz sowie Farbe weit hervortretenden Spiegelflächen sieht. Aventurine, wie die an den venetianischen Kunstarbeiten der Fabriken von Murano, in denen die Krystallblättchen besonders dicht gesäet liegen, so dass die Grundmasse im Eindruck verschwindet, erscheinen wie mit Goldschaum angefüllt. Wo die Ausscheidung von Blättchen sehr rasch zu Stande kommt und das Glas mit unendlich dicht gesäeten und unendlich kleinen Krystallblättchen angefüllt ist, verwirren sich die zahllosen Reflexe im Auge und bringen den Eindruck des matten (Zeisig- oder Lehm-) Gelb hervor, wovon oben die Rede war. Selbstverständlich spielt bei der einen wie der anderen Gattung auch die Verschiedenheit der Grundmasse in zweiter Linie eine Rolle.

Der Aventurin wird, so wenig wie der Hämatinon, durch den üblichen Betrag des Kupferzusatzes an sich hervorgebracht. Wie bereits gezeigt wurde, geben die Glasflüsse mit diesem Versatz (4—5 Proc. Kupferoxyd) durch Schmelzen dieselben leberigen Flüsse, wie die Glassätze mit 1 Proc. und die mit 9 Proc. Der Aventurin ist wie der Hämatinon das Ergebniss nicht sowohl der Schmelzung, als vielmehr der Abkühlung des geschmolzenen Glases, aber die Bedingungen der Abkühlung sind für beide Gläser wesentlich verschieden. Beide bedürfen beim Schmelzen der Temperatur der anfangenden Weissgluth, um ein der weiteren Umwandlung fähiges Glas zu liefern. Der mit der Bezeichnung Hämatinon unterschiedene Zustand tritt ein im zweiten Stadium der Erkältung, entwickelt sich bei den Temperaturen der Erweichung des Glases und abwärts um so vollkommener, je mehr dieses Stadium in die Länge gezogen wird und je kupferreicher die Schmelze. Der Zustand von Aventurin gehört dagegen dem ersten Stadium der Erkaltung an, von dem vollen Fluss der Weissgluth an bis zur beginnenden Erstarrung; er bildet sich am vollkommensten aus, wenn dieses erste Stadium möglichst verlangsamt wird und bei einem mässigen Versatz mit (etwa 4—5 Proc.) Kupferoxyd. Hämatinon ist das Produkt einer Krystallisation aus beinahe starrem halbweichem, Aventurin aus völlig flüssigem Glase.[1]) Im Kleinen erhält man daher den Aventurin am besten, wenn man nach vollendeter genügender Schmelzung des Glases das Feuer sammt dem Tiegel mit Asche dick bedeckt, alle Züge schliesst und dichtet und bis zum andern Tag stehen lässt. Im gelungenen Fall kommt der Tiegel noch etwas dunkel glühend aus dem Feuer, im Fall des Misslingens nur mässig heiss und das Glas hat dann mehr das Ansehen von Hämatinon, mehr roth als braun; es ist ohne Flimmer, aber zu arm an Ausscheidung, um voll hochroth zu erscheinen. War nämlich die Abschliessung des Zuges und die Dämpfung des Feuers nicht genügend, so verläuft das erste Stadium der Abkühlung, wo die Temperaturdifferenzen sehr gross sind, zu rasch, das zweite Stadium, wo diese Differenzen schon bedeutend an Umfang verloren haben, natürlich ungleich langsamer und dadurch eben für die Bildung von Hämatinon günstig. Die Grundmasse des Aventurin läuft durch Erhitzen auf den Erweichungspunkt unter keinen Umständen roth

---

1) Danach ist v. Pettenkofer's Ausspruch zu berichtigen, wonach die Bedingungen der Aventurinbildung dieselben wären, wie jene der Entglasung.

an — ein Beweis, dass dieselbe kein reducirtes Kupferoxyd mehr disponibel enthält; das Produkt der Reduktion des Kupferoxydes scheidet sich beim Gelingen des Aventurin vollkommen als Krystallblättchen ab. Auch der gelungene Aventurin durchläuft das zweite Stadium der Abkühlung langsam, aber es bildet sich demungeachtet nachträglich kein Hämatinon mehr, weil der Stoff dazu völlig auskrystallisirt und verbraucht ist. Die braungelbe Farbe der Grundmasse der Aventurine rührt von Eisenoxyd her, sofern Eisenhammerschlag als Reduktionsmittel dient, aber auch von der Gegenwart der Reduktionsmittel überhaupt, insofern das Glas nur unter dem Einfluss von Oxydation farblos erhalten werden kann, im andern Fall aber durch Kohle und Kohle abgebende Gase braungelb erscheint. Betrachtet man den Aventurin mit blossem Auge, so tritt (in Folge des Durchscheinens der nicht spiegelnden und dann rothen Krystallblättchen) zur Farbe der Grundmasse ein Stich in's Rothe hinzu, welcher unter dem Mikroskop verschwindet, wenn man durch die Lücken zwischen den Blättchen hindurchsieht. Die Erzeugung von Aventurin setzt keine bestimmte Mischung des Glases als Bedingung voraus, es kann mit und ohne Bleioxyd geschmolzen sein und die Verhältnisse derselben Bestandtheile wechseln. Bei den 18 verschieden im Laboratorium gemachten Schmelzungen haben folgende drei Glassätze gedient:

I.		II.		III.	
Sand	150	Sand	67,3	Sand	80
Kreide	35,5	Kalk	9	Kalk	8
Calc. Soda	80	Bleiglätte	1	Kohlensaures Natron	18
Potasche	14	Kohlensaures Natron	12	Kohlensaures Kali	9
Salpeter	20	Kohlensaures Kali	7		115
	299,5		96,3		
dazu:		dazu:		dazu:	
Kupferoxyd	13	Kupferoxyd	5	Kupferoxyd	4
Eisenfeile	4,5	Eisenhammerschlag	5,5	Eisenhammerschlag	6

Der Satz III ist eine der Leistung des Schmelzofens mit hohem Kamine, der zu den Versuchen diente, angepasste Mischung; Satz II ist nach den Analysen von Kersten[1]) berechnet; Satz I einer von denen, die Hautefeuille angegeben, und sehr empfehlenswerth. Die Eisenfeile oder Hammerschlag wurden in Papier gewickelt, in das fertig geschmolzene Glas eingetragen und rasch untergetaucht. Auch in der weiteren Behandlung ist man ganz den Angaben von Hautefeuille gefolgt (Bedecken des Feuers mit Asche u. s. f.), welche sich als völlig verlässig erwiesen. Immerhin ist es schwierig im Kleinen, wo man die Temperaturverhältnisse und den Gang der Abkühlung weniger beherrscht, einen schönen Aventurin mit grossen und deutlichen Blättchen zu erhalten. Nach den oben beigebrachten Thatsachen kann in der Grundmasse der Aventurin kein Kupfer mehr in dem zum Rothanlaufen oder zur Ausscheidung als Hämatinon geeigneten Zustande vorhanden sein; auch als Kupferoxyd nicht, oder doch nur in verschwindender Menge, weil sonst die Grundfarbe in's Blaugrüne gehen müsste. Der Kupfergehalt

1) Jahresbericht 1857 p. 181.

geht also ganz oder nahezu vollständig in die Ausscheidungen. Zu seiner Bestimmung diente eine Probe Aventurin unbekannten Ursprungs, nicht besonders schön, aber mit ungewöhnlich grossen Flimmern:

1,054 Grm. davon gaben 0,0405 Grm. Halbschwefelkupfer, entsprechend 0,0823 metallisches Kupfer oder 3,068 Proc.; Schnedermann hatte 2,6 Proc., Kersten 4 Proc. gefunden.

Bei mässiger Hitze lässt sich der Aventurin ohne Aenderung seiner Natur bearbeiten, ausspinnen, überfangen etc., wie zahlreiche Kunstarbeiten in Glas documentiren. Längere Zeit stärkerem Feuersgrade ausgesetzt, schon vor der Glasbläserlampe, verschwinden die Krystallblättchen vollkommen, der Aventurin geht in ein homogenes melassenfarbiges Glas über und kann leicht durch rasche Abkühlung (beim Ueberfangen vor der Lampe, Abschrenzen in kaltem Wasser) in diesem Zustande erhalten werden. Lässt man den klar geschmolzenen Aventurin noch länger bei allmälig sinkender Temperatur im Feuer, zuletzt in der blossen russenden Flamme ohne Wind, (etwa als Tropfen an einem Glasstabe), so verwandelt er sich von aussen nach innen in hochrothen Hämatinon von schönem Feuer, besonders im auffallenden Lichte unter dem Mikroskop. Messungen an käuflichem Aventurin mit sehr stark ausgebildeten Krystallblättchen und an selbst bereitetem mit schwach ausgebildeten Krystallblättchen ergaben folgende Werthe für die Seitenlänge der Dreiecke mit vollen, nicht abgestutzten Ecken: bei den grössten 0,13 bis 0,1 Millim., bei den kleinsten 0,08 bis 0,04 Millim.

6) *Natur der Ausscheidungen aus den mit Kupfer rothgefärbten Gläsern.* Aus dem Vorstehenden folgt, dass die verschiedenen Ausscheidungen aus den mit Kupfer roth gefärbten Gläsern — von dem leichten Schleier des Rubinglases der Glashütten, durch die karneolartigen Lasuren, die leberigen Flüsse bis in den Hämatinon und Aventurin — nicht nur Farbe, Glanz und absolute Undurchsichtigkeit gemein haben, sondern auch in einander übergehen, demnach (wie schon v. Pettenkofer für die beiden letztgenannten Gattungen angenommen) ein und derselbe Körper sind. Es erübrigt die Frage, welches ist dieser Körper? Woraus bestehen die Ausscheidungen? Zur Beantwortung bietet offenbar der Aventurin den besten Anhaltspunkt, wo die Ausscheidungen so zu sagen am handgreiflichsten für die Feststellung ihrer eigenthümlichen Natur am zugänglichsten auftreten. Fr. Wöhler, der sich im Jahr 1843 mit der vorliegenden Frage beschäftigte, fand sich aus der Aehnlichkeit des aus Kupferoxydsalzen mit schwefliger oder phosphoriger Säure gefällten metallischen Kupfers (nach ihm bei 80facher Vergrösserung als Dreiecke und Sechsecke erscheinende oktaedrische Krystalle)[1]) ferner aus der absoluten Undurchsichtigkeit der äusserst dünnen Blättchen des Aventurin — zu der Annahme bestimmt, die Krystallblättchen dieses Glases seien nichts anderes als

1) Bei der Wiederholung dieser Beobachtung erhielt man zwar deutlich krystallinische Ausscheidungen, aber bestimmte Formen — Dreiecke etc. — aufzufinden, wollte nicht gelingen. In Fr. Wöhler's Angabe ist ein Druckfehler zu berichtigen, denn schweflige Säure reducirt bekanntlich kein Metall aus den Kupfersalzen.

metallisches Kupfer. Seitdem ist man von dieser unzweifelhaft richtigen Annahme mehr und mehr wieder abgekommen. v. Pettenkofer machte im Jahr 1857 [1]) zuerst gegen Wöhler's Annahme den Einwand, dass Aventurin auf geschliffenen Flächen nirgends rothen Metallglanz zeige, „der doch absolut nothwendig erscheinen müsste, wenn die Krystalle metallisches Kupfer wären"; denn so oft er im Hämatinon feinzertheiltes Kupfer gewahrt, habe er es stets in Kügelchen getroffen, welche auf dem Schliff mit Metallglanz hervortraten. Seiner Ansicht nach sind daher die Flimmer des Aventurin nur grössere Krystalle der Kupferoxydulverbindung, welche dem Hämatinon die rothe Farbe ertheilt.

Später bekannte sich Hautefeuille [2]) aus mehreren Gründen in seiner Untersuchung über den Aventurin zu derselben Ansicht. Der erste Grund ist, weil Aventurin beim Schmelzen, wenn seine Krystalle metallisches Kupfer wären, ein Metallkorn geben müsste. Der zweite Grund ist aus dem Verhalten des Aventurin gegen Kalilauge entnommen: in der siedenden Lauge löse sich das feingepulverte Glas auf; unterbreche man die Wirkung des Kalis in dem Momente, wo sich ausschliesslich die glasige Grundmasse gelöst habe, so bleibe ein violetter Rückstand (den er für die abgeschiedenen Krystalle hält), welcher an der Luft grün, aber mit Quecksilbersalzen nicht weiss werde, sich also nicht wie metallisches Kupfer verhalte. Die Einwände von beiden Seiten gegen Wöhler's Ansicht beruhen auf Missverständniss. v. Pettenkofer lässt die ausserordentliche Dünne der Krystallblättchen des Aventurin unberücksichtigt: entweder fallen sie mit der hohen Kante in den Schliff, so würde ein 400mal schärferes Auge als das menschliche dazu gehören, den schmalen Metallspiegel zu sehen; oder sie fallen mit der Fläche in die Schliffebene, so werden sie von dem Schliff unfehlbar weggenommen und zerstört. — Hautefeuille wusste nicht, dass beim Schmelzen des Aventurin das Kupfer der Krystallblättchen auch wieder von dem Glase aufgenommen werden kann, sich nicht nothwendig als Regulus abscheiden muss; er hielt ferner, das Mikroskop vernachlässigend, einen beliebigen Rückstand nach der Behandlung mit kaustischem Kali irrig für die blossgelegten Krystalle, wie denn die ganze von ihm eingeschlagene Behandlung ein viel zu grobes Mittel ist gegenüber einer so subtilen Frage.

Um über die metallische Natur der Krystalle zu entscheiden, musste ein Mittel gefunden werden, welches zugleich sichere Reaktion auf metallisches Kupfer bietet, während es zugleich jede Möglichkeit etwaiger Aufschliessung des Glases und etwaige Aufnahme von Kupfer aus der Grundmasse ausschliesst. Bekanntlich wird aber fein zerriebenes Glas schon von destillirtem Wasser unter Auflösung eines Theiles seines Bestandes merklich aufgeschlossen. Es handelt sich um ein Mittel, welches unter den Umständen ausschliesslich auf metallisches Kupfer, auf kein gebundenes und überhaupt auf nichts weiter reagirt. Ein solches Mittel ist eine Lösung von salpetersaurem Silber in absolutem Alkohol. Im Achatmörser feingeriebener Aventurin wurde einige

1) Jahresbericht 1857 p. 180.
2) Jahresbericht 1861 p. 297.

Tage mit dieser Lösung kalt digerirt, dann abfiltrirt. Das Filtrat angesäuert, zur Trockne verdampft, dann mit Wasser und etwas Salpetersäure wieder aufgenommen, hinterliess nicht die geringste Spur von Kieselerde, nahm aber mit Ammoniak versetzt eine deutlich blaue Farbe an. Andererseits gab der bis zum völligen Verschwinden der Silberreaktion mit Weingeist ausgewaschene Rückstand, das hellgraubraune Glaspulver, sofort wieder starke Silberreaktion, als man dem Weingeist einige Tropfen Salpetersäure zusetzte. Es ist sonach klar, die weingeistige Silberlösung nimmt Kupfer auf und im Glaspulver schlägt sich metallisches Silber nieder. Die Krystalle im Aventurin können nur metallisches Kupfer sein. Der Aventurin ist für diese Reaktion besonders günstig, weil durch das Zerreiben alle Krystallblättchen aus dem Glas herausgerissen und blosgelegt werden. Viel weniger ist dies bei dem Hämatinon der Fall: ein Stück der oben erwähnten v. Pettenkofer'schen Probe ebenso behandelt wie Aventurin, gab nur schwache Reaktion auf Kupfer, aber sehr deutliche auf Silber nach dem Auswaschen des röthlichen Glasmehles. Natürlich, denn bei der Kleinheit und compacten Form der Krystalle wird nur eine verhältnissmässig sehr kleine Anzahl blosgelegt und diese nur mit den winzigsten Flächen. Die Theilchen des noch so fein zerriebenen Hämatinon erscheinen unter Vergrösserung noch gerade so mit Krystallen angefüllt wie vor dem Zerreiben, die Theilchen des zerriebenen Aventurin dagegen vollkommen frei von Krystallen.

Es kann sonach kein Zweifel bestehen, dass die ganze Summe von Erscheinungen in dem mit Kupferoxyd und Reduktionsmitteln geschmolzenen Glase auf Ausscheidungen von metallischem Kupfer beruht — und zwar Ausscheidungen, die innerhalb der Tragweite des Mikroskops als krystallinisch nachgewiesen, wahrscheinlich überhaupt krystallinisch, je nach den Umständen verschiedene Gestalt annehmend und in grösserer oder geringerer Masse, dichter oder dünner gesäet auftreten und so die verschiedenen Erscheinungen bedingen: die Trübung des Rubinglases, der leberigen Flüsse, die Krystalle des Hämatinon und Aventurin. Wenn man somit die Deutung dieser Ausscheidungen als Krystallisationen von kieselsaurem Kupferoxydul für hinfällig erklären und aufgeben muss, so liegt um so mehr die Beantwortung der anderen Frage ob: wodurch wird die Ausscheidung von metallischem Kupfer in dem Glase veranlasst, in welchem Zusammenhang steht sie mit den übrigen Erscheinungen?

Vergegenwärtigt man sich, dass metallisches Kupfer (wie bei dem Rubinglas nachgewiesen) unmittelbar von dem schmelzenden Glase bei Gegenwart von Reduktionsmitteln aufgenommen wird, dass die Ausscheidungen von krystallinischem Kupfer in dem Hämatinon und im Aventurin bei höheren Hitzegraden leicht wieder in dem flüssigen Glase verschwinden; bedenkt man ferner, dass Reduktionsmittel wie Zinn und Eisenfeile aus Lösungen von Kupfersalzen nicht Kupferoxydul sondern metallisches Kupfer fällen; — zieht man alle diese Erscheinungen in Erwägung, so kann man nicht umhin anzuerkennen, dass das metallische Kupfer als solches im feurig-flüssigen Glase löslich ist. Mit dieser einfachsten, natürlichsten, den Erscheinungen nach

allen Seiten entsprechenden Auslegung tritt zugleich die Analogie der mit Kupfer rothgefärbten Gläser und der mit Gold gefärbten in das klarste Licht. Es liegt darin ein um so stärkerer Beweis für die ausgesprochene Wahrheit, als das Gold, welches auch das dem Glassatz zugesetzte Präparat sein mag, unmöglich anders als in metallischem Zustande in das Glas eingehen kann.

Die klaren Gläser der in Rede stehenden Gattungen sind nach dem Erkalten erstarrte Lösungen von metallischem Kupfer, das Goldrubinglas ist die erstarrte Lösung von metallischem Gold, wie dies bereits gelegentlich der Untersuchung des Goldglases von M. Müller[1]) als die einzig zulässige Erklärung ausgesprochen worden. Findet die Lösung des Kupfers im Glase Gelegenheit zu krystallisiren, so entwickeln sich je nach den Umständen karneolartige Trübungen, Hämatinon oder Aventurin. Das Kupfer löst sich, auch hierin dem Golde analog, nur bei sehr hoher Temperatur. Es löst sich schwerer, wenn von vornherein als Metall zugesetzt, ungleich leichter in *statu nascendi* durch ein Reduktionsmittel im schmelzenden Metall aus Oxyd ausgeschieden, dann aber auch ungleich reichlicher als Gold und Silber. In der Lösung tritt das Kupfer, wiederum analog dem Golde, in zwei verschiedenen molecularen Zuständen auf. So wie es bei hohen Temperaturen unmittelbar von dem Glase aufgenommen wird, hat es keinerlei färbende Wirkung auf das Glas. In hochglühendem Fluss plötzlich abgekühlt, erstarrt das Glas im *statu quo*, farblos oder doch nur durch nebensächliche Bestandtheile gefärbt. Solches farbloses Glas, nachträglich der mässigen Glühhitze (der Temperatur der beginnenden Erweichung) ausgesetzt, läuft mit einemmal in tief blutrother Farbe an, d. h. das Kupfer geht in den anderen molecularen Zustand über, in welchem allein ihm die rothe Farbe zukommt. Dieser moleculare Zustand ist sicherlich ein und derselbe wie in dem derben Metall, und ist deshalb das Glas mit dieser Wandlung in hohem Grade geneigt sich auszuscheiden. Die empirische Erfahrung, dass das Kupfer nur in hohen Hitzegraden sehr löslich ist, mit dem Sinken der Temperatur an Löslichkeit bedeutend verliert, — diese empirische Thatsache besagt nur, dass die starke Löslichkeit wesentlich dem nichtfärbenden Molecularzustande des Kupfers, kaum noch oder nur unter besonderen Bedingungen dem färbenden Molecularzustande zukommt. Beim Anlaufen ist die beginnende Erweichung hinreichend und die entsprechende Temperatur gerade die passende für die Umsetzung des einen Moleküles in das andere; aber die Beweglichkeit der Glastheilchen ist noch in dem Grade beschränkt, dass sie eine Annäherung, Sammlung und Anordnung der Kupfermoleküle zu Krystallen nicht zulässt. Das Kupfer ist gezwungen, in die färbende Modifikation überzugehen, und die färbende Modifikation zugleich gezwungen, gelöst zu bleiben. Wie sehr es in der That dazu gezwungen und dem Gelöstbleiben abgeneigt ist, dafür gibt der fast immer in Gestalt von Nebel und Schleier nachweisbare Beginn von Ausscheidungen im Kupferrubin Zeugniss. Wird das frisch geschmolzene Rubin-

1) Jahresbericht 1871 p. 431.

glas plötzlich abgekühlt, so findet die nichtfärbende Modifikation des Kupfers keine Zeit, sich in die färbende Modifikation umzusetzen; es erstarrt im *statu quo* des hochglühenden Flusses, d. h. farblos. Offenbar ist der Zustand der Lösung im Glas dem Spiel der Molekularumsetzungen sehr günstig und das Glas ein besonders geeigneter Körper, den einen oder anderen Zustand durch Erstarrung festzuhalten. Gönnt man dem Glase, nachdem das Kupfer in die färbende Modifikation übergegangen, Zeit, so scheidet sich das Kupfer durch Krystallisation ab — bei der Temperatur der mässigen Erweichung in Körnern (Hämatinon-Zustand), bei höheren Temperaturen in Blättern (Aventurin). Die als Aventurin auftretende blätterige Krystallisation kann erst zu Stande kommen, wenn das Glas den völlig dünnflüssigen Zustand verlassen, und eine gewisse Dickflüssigkeit erlangt hat. Dies beweist die gleiche Vertheilung der Krystallblättchen in der Masse, die sich im entgegengesetzten Falle am Boden absetzen würden. Selbstverständlich können die Krystallausscheidungen nur bei Temperaturen unter dem Schmelzpunkt des Kupfers auftreten.

Die Auflöslichkeit des Kupfers wird durch die Derbheit des Metalles nicht aufgehoben, aber sehr erschwert; durch seine Zertheilung in hohem Grade befördert und flott. Daher die verhältnissmässige Leichtigkeit, mit der sich schon gebildete Krystalle der Ausscheidungen (entweder unendlich klein oder unendlich dünn) beim Schmelzen von Hämatinon und Aventurin rückwärts wieder auflösen. Wird das Kupfer im Glase bei niederer Temperatur reducirt, wie bei den Versuchen mit dem Lasiren der Glasröhren, so wird es unmittelbar mit der dieser Temperatur entsprechenden roth färbenden Modifikation im Glas aufgenommen, das Glas erscheint sofort roth, nicht erst farblos. Der Verf. erwähnt schliesslich, dass das aus seinen Lösungen niedergeschlagene metallische Kupfer unter dem Mikroskop im auffallenden Lichte ganz den Ausscheidungen in den mit Kupfer roth gefärbten Gläsern gleicht. Der Metallglanz, die hellrothe oder gelbrothe Farbe, die starken Reflexe, die krystallinische Beschaffenheit — alles findet sich wieder, nur sind keine so deutlichen isolirte Krystallindividuen wahrnehmbar, wegen des baumartigen Zusammenwachsens der sich ausscheidenden Metalltheilchen. Einigen Unterschied macht das Fällungsmittel: mit Zinn fällt der Kupferniederschlag am hellsten und obigen Ausscheidungen am ähnlichsten aus; mit Eisen entsteht eine dunklere Fällung, unter dem Mikroskop mehr roth als gelb aussehend — und mit Zink eine tief braunschwarze Fällung, bei Vergrösserung rothbraun erscheinend. Auch beim Zerreiben des gefällten Kupfers mit Glas im Achatmörser verhält es sich ganz wie die Blättchen im Aventurin; durch Zerreissen, Zermahlen und Zusammenwickeln der Bruchtheilchen verliert es die reflectirenden Flächen und ist nur mit einiger Mühe noch zwischen den Glastrümmern aufzufinden und zu erkennen.

II. Von den mit Silber gefärbten Gläsern. Die Kunst, Glas mit Silberpräparaten zu färben, ist an sich und der noch sehr üblichen Behandlung nach sehr alt und geht in die frühen Zeiten der kirchlichen

Glasmalerei zurück. Diese Kunst — ausschliesslich als Lasuren geübt und bezeichnet — ist durch eine besondere Eigenthümlichkeit dem Glasmaler so nützlich geworden, die Eigenthümlichkeit nämlich, dass die Färbung mittelst Silberpräparaten auf die fertige, ja geschliffene und polirte Waare ohne die leiseste Gefährdung der Form kann angebracht werden, während sie doch in dem Glase selbst und nicht (wie die Muffelfarben) auf der Oberfläche desselben ihren Sitz hat. Die Empfänglichkeit des Glases für die Färbung durch Silber ist in der That über alle Erwartung gross und bei Hitzgraden ausführbar, bei denen man jede Aufnahme von Farbe ganz und gar für unmöglich halten sollte. Die Farbe des Glases durch Silberpräparate ist ein angenehmes vollkommen durchsichtiges Gelb, je nach der Intensität der Färbung heller und dunkler bis in's Orange gehend. Der überlieferte Kunstgriff ist höchst einfach und bequem in der Ausführung: man zerreibt Chlorsilber mit Thon und Wasser zu einem gleichmässig dünnen Brei, den man wie eine Deckfarbe auf das Glas aufträgt. Es genügt, das Glas mit dem getrockneten Ueberzug eine oder einige Stunden einer Glühhitze auszusetzen, bei welcher das Glas kaum oder noch nicht erweicht.

Der Ueberzug, der bei jener Temperatur nirgends anhaftet, lässt sich leicht wegwaschen und die damit überzogene Fläche bleibt ohne die geringste Beeinträchtigung von Spiegel und Glanz des Glases rein und gleichmässig gefärbt zurück. Ein weiterer grosser Vortheil liegt darin, dass durch Auftragen des Chlorsilberbreies mit dem Pinsel sich die Färbung topisch nach jeder gegebenen Zeichnung ausführen lässt. Sollen ganze Flächen gefärbt werden, wie z. B. bei Tafelglas, so giesst man den Brei einfach auf das Glas und verbreitet ihn durch kurze Stösse über den Spiegel. Die Behandlung ist einfach, erfordert wenig Uebung und der Erfolg von leicht zu erfüllenden Bedingungen abhängig. Diese sind: die Art des Silberpräparates, innige und gleichmässige Berührung mit dem Glas und die Temperatur beim Einbrennen in der Muffel. Bei der Untersuchung der Färbung des Glases durch Silber handelte es sich neben der klaren Erkenntniss dieser Bedingungen vor allem um Feststellung der bislang ganz unbekannten Natur der Färbung. Die Entstehung derselben kann von vornherein auf verschiedene Weise aufgefasst werden. Denn entweder gehen Theile der aufgetragenen Mischung in das Glas über und bewirken darin die Färbung, oder die aufgetragene Mischung bewirkt durch die Berührung mit dem Glase in der Hitze, ohne in dieses einzugehen, eine Veränderung der Bestandtheile des Glases, in Folge welcher dieses gelb erscheint. Was die zur Färbung des Glases geeigneten Silberpräparate anlangt, so ist neben Chlorsilber auch das Silberoxyd schon in der Praxis hier und da angewendet. In den im Folgenden mitgetheilten Versuchen ist neben diesen noch das metallische Silber zugezogen. Die Versuche sind in einer Muffel (26 Centim. weit, 18 Centim. hoch und 40 Centim. tief) des Knapp'schen Laboratoriums und zwar bis auf wenige Ausnahmen mit Scheiben von gewöhnlichem Tafelglas ausgeführt. Eine Tafelglasplatte mit einem Gemenge von frisch gefälltem Chlorsilber und Thon überzogen erschien nach stundenlangem Glühen gleichmässig gelb. Die Muffel entsprach in ihrer Leistung mithin den Anforderungen der Silberlasur.

Eine ebensolche Glasplatte, mit einem Brei aus Chlorsilber und Thon nebst Eisenoxyd anderthalb Stunden bei niederer Rothglut erhitzt, kam mit scharf schneidenden Kanten und Ecken (buchstäblich die Finger verwundend) aus dem Feuer. Nach dem Reinigen der Oberfläche von der rückständigen Mischung erschien die Glasplatte zwar nicht gleichförmig gefärbt, aber mit zahlreichen dunkelgelben Punkten bedeckt. Demnach findet bereits Färbung durch Chlorsilber bei einer dunklen Rothglut statt, bei welcher die schneidenden Kanten noch nicht im mindesten stumpf werden; vollständige Färbung erfolgt bei etwas höherer Temperatur, bei der jedoch noch keine Verbiegung der Glastafel stattfindet. Ob das Chlorsilber mit Thon allein, oder gleichzeitig mit Eisenoxyd angerieben wurde, machte keinen Unterschied. Der Ueberzug haftete nirgends an der Glastafel an und konnte leicht durch Waschen entfernt werden; er enthielt noch Chlorsilber. Als man die einmal gefärbten Glasplatten wiederholt derselben Operation unterwarf, nahm die Farbe anfangs zu, ging mehr in's Orangegelbe; bei der dritten Operation zeigte die Farbe einen bläulichen opalartigen Schein, wie von einer Trübung herrührend. Ganz ähnliche Ergebnisse erhielt der Verf. mit Silberoxyd, aus salpetersaurem Silber mit Barytwasser gefällt. Solches Silberoxyd, ebenso aufgebracht wie das Chlorsilber, gab dieselbe gelbe Färbung, je nach den Umständen schwächer oder stärker. Aus vergleichenden Versuchen ging aber hervor, dass die färbende Kraft des Silberoxydes unter gleichen Umständen grösser ist als jene des Chlorsilbers. In zwei verschiedenen Versuchen überzog man die Glastafel zur Hälfte mit einer Mischung aus Chlorsilber, zur anderen Hälfte mit einer solchen aus Silberoxyd. In beiden Fällen war die Färbung auf der Seite des Silberoxydes bedeutend stärker. Bei dem einen Versuch war die Temperatur so niedergehalten, dass das Glas schneidende Kanten behielt, dabei zeigte die Seite des Chlorsilbers nur gelbe Punkte und kleine Flocken, während die Seite des Silberoxydes zusammenhängend und tief gefärbt war.

Soweit handelt es sich nur um Bestätigung und Erweiterung in der Praxis bestehender Erfahrungen. Eine Frage von rein wissenschaftlichem Interesse ist die, ob das Silber auch im metallischen Zustande eine färbende Kraft besitzt. Die ersten Versuche in dieser Richtung sind mit versilbertem Glase vorgenommen; ein Uhrglas mit Aldehyd, Stücke Tafelglas nach Liebig's Methode versilbert (vier verschiedene Proben) gaben ein schönes, aber schwieriger hervorzubringendes Gelb. Ein vergleichender Versuch, wobei zwei Platten — eine versilberte und eine mit Chlorsilbermischung überzogene — nebeneinander in der Muffel lagen, ergab volle Färbung für das Chlorsilber, nur gelbe Punkte für die Versilberung.

Immerhin lassen sich zusammenhängende Färbungen durch Versilberung bei angemessener Behandlung, namentlich bei nicht zu schwacher Versilberung, hervorbringen. Die Schwierigkeit ist nämlich sehr äusserlicher Art. Denn die Versilberung — eine nicht nur dünne, sondern auch wenig dichte Metallhaut — schwindet im Feuer, ehe sie Zeit gefunden, auf das Glas zu wirken: sie zerreist und liegt dann nur noch in getrennten Fetzen auf dem Glase. Indem diese Fetzen das Glas nur zum Theil und, wo sie es thun, sehr un-

vollkommen berühren, entsteht die Neigung zu fleckenförmiger Färbung. Bei einem Versuch mit sehr dünner Versilberung war diese nach dem Glühen völlig verschwunden unter fleckiger Färbung des Glases, sonst stets noch ein Rückstand von mattem Silber auf dem Glase. Um den Uebelstand des Schwindens der Metallhaut bei der Versilberung zu beseitigen, ersetzte man bei einer zweiten Reihe von Versuchen die Versilberung durch einen Ueberzug von niedergeschlagenem metallischen Silber (aus salpetersaurem Silber mit Traubenzucker). Das Silber in dieser Form für sich gab zusammenhängende, aber leichte Färbung; der grösste Theil des Silbers blieb mattweiss zurück auf der Platte. Zur besseren Vertheilung mit Thon abgerieben, gab das niedergeschlagene Silber zusammenhängende, gute, zum Theil tiefe und dunkle Färbungen.

Nach der Feststellung der Fähigkeit des metallischen Silbers, das Glas ebenso wie Chlorsilber und Silberoxyd zu färben, blieb noch zunächst zu entscheiden, ob die Mitwirkung von Luft, bez. Sauerstoff, dabei erforderlich. Man verdrängte zu dem Ende aus einer inwendig versilberten Glasröhre die Luft vollkommen durch einen Strom von Wasserstoff und erhitzte die Röhre eine Zeit lang hinreichend stark. Die Röhre erschien ebenso gelb gefärbt wie bei Zutritt der Luft. Es genügt mithin zum Färben des Glases metallisches Silber, innige Berührung mit dem Glase und eine gewisse Temperatur vorausgesetzt. Die Natur des Glases ist zur Hervorbringung der Farbe von keinem Einfluss; sie gelingt auf Tafelglas, Spiegelglas, böhmischem und Blei-Krystall. Besonders strengflüssige Gläser scheinen jedoch eine Ausnahme zu machen, wenigstens bei der Temperatur der Muffel. Ein porcellanener Tiegeldeckel liess sich weder mit einer Mischung aus niedergeschlagenem Silber, noch aus Chlorsilber (beide mit Thon) färben. Manche Glassorten des Handels zeigen übrigens ein eigenthümliches Verhalten bei längerem Glühen in der Muffel. So erschien z. B. die Oberfläche einer mit Chlorsilber dunkelgelb gefärbten Platte aus geschliffenem Spiegelglas nach dem Glühen mit einer eigenthümlichen Ausscheidung an der Oberfläche, die sich mit destillirtem Wasser rein abspülen liess und neben überschüssigem Chlorsilber schwefelsauren Kalk enthielt. Diese Erscheinung ist übrigens von der Färbung ganz unabhängig und nur ausnahmsweise einmal beobachtet. Einen bestimmten Einfluss auf das Gelingen der Farbe hat die Beschaffenheit der Oberfläche. Eine absichtlich rauh geschliffene Platte gab, gleichzeitig mit einer nicht geschliffenen eingesetzt, (beide versilbert) geringere Färbung; wie zu erwarten, stört die rauhe Fläche die innige Berührung des Silbers mit dem Glase, namentlich bei Versilberung.

Bei der einfachen Färbung mit Silber in der einen oder der anderen Art scheint die Färbung auf die Kante einer durchschnittenen Platte rein oberflächlich zu sein, ohne wahrnehmbare Dicke. Unter Vergrösserung dagegen sieht man deutlich, dass die Färbung in eine gewisse Tiefe der Glasstärke eingeht. Wiederholt man die Färbung derselben Glastafel mehrmals, so nimmt die gelbe Schichte eine auch mit blossem Auge sichtbare deutliche Stärke der Glastafel ein. Die Versuche, bei denen die Vehikel zum Auftragen des Silberpräparates ausgeschlossen blieben, insbesondere die mit ver-

silbertem Glas, liefern den Beweis, dass nicht etwa Bestandtheile des Vehikels, sondern dass Silber selbst die Färbung bewirkt. Die qualitativ chemische Untersuchung einer (unter leichter Versilberung gefärbten) Glasplatte lieferte davon weiteren Beweis. Um nicht mit dem ganzen Ballast des ungefärbten Theils der Glasplatte — gegen 20 Grm. Substanz — behelligt zu werden, brachte man die gelbgefärbte Schichte allein, durch Aetzen der Oberfläche mit Fluorwasserstoff, in Lösung. Die so gewonnene Lösung gab einen entschiedenen Gehalt an Silber zu erkennen. Es geht also Silber beim Färben, der sehr niederen Temperatur ungeachtet, in das Glas und zwar auf erkennbare Tiefen ein und die Färbung hängt unmittelbar mit diesem Eingehen des Silbers in das Glas zusammen.

Was die quantitativen Verhältnisse bei der Aufnahme von Silber durch das Glas anbelangt, so mussten sich diese als Gewichtszunahme der Glasplatten bestimmen lassen — unter der Voraussetzung, dass die Platte an sich bei derselben Temperatur und Dauer ihrer Einwirkung keine Gewichtsveränderung erleiden. Um sich dieser Voraussetzung zu versichern, sind zwei Vorversuche mit Tafelglasplatten ohne färbenden Ueberzug, aber sonst gleicher Behandlung in der Muffel angestellt worden mit folgendem Ergebniss:

	1.	2.
Gewicht vor dem Glühen . . .	20,856	20,030 Grm.
Gewicht nach dem Glühen . . .	20,855	20,029 „
Unterschied	0,001	0,001 Grm.

entsprechend 0,048—0,049 Proc.

Das Gewicht des Glases ist daher als gleichbleibend anzusehen.

In den beiden folgenden Fällen ist lediglich das Verhältniss des zum Färben angewendeten Silbers zu dem in das Glas eingegangenen Theil (der Gewichtszunahme der Glasplatte) bestimmt. In beiden Fällen diente zum Färben mit Traubenzucker aus dem Nitrat niedergeschlagenes Siber a) für sich, b) mit Thon gemengt. Man erhielt:

	Gewichtszunahme der Glasplatte:	Silberrest im Ueberzug:	Summe:
a)	0,0110 Grm.	0,6648 Grm.	0,6758 Grm.
b)	0,0105 „	1,4040 „	1,4145 „

Das vom Glas aufgenommene Silber (Gewichtszunahme der Platte) beträgt daher bei a) 1,62, bei b) 0,74 Proc.; der von Glas nach $1^1/_2$stündigem Glühen nicht aufgenommene Rest des Silbers bei a) 98,38, bei b) 99,26 Proc. des vor dem Brennen aufgebrachten Silbers. Es gehört mithin sehr wenig Silber dazu, um eine starke Färbung zu erzeugen.

In einer anderen Reihe von Versuchen ist die Gewichtszunahme der Platte, also die Menge des aufgenommenen Silbers bestimmt im Verhältniss zum Umfang der gefärbten Fläche. Zugleich ist Bedacht genommen auf den Fall mehrerer aufeinander folgender Färbungen:

I. Tafelglasplatte; erste Färbung mit Chlorsilber und Thon bei dunkler Rothglut (eine in der Muffel daneben liegende versilberte Spiegelplatte hatte in derselben Zeit noch keine Färbung angenommen).

— zweite Färbung bei dunkler Rothglut; dabei liegende Spiegelplatte mit Versilberung nur mit gelben Punkten.
— dritte Färbung bei starker Rothglut; dabei liegende halb versilberte und halb mit Chlorsilber überzogene Spiegeltafel auf der Chlorsilberseite stark, auf der versilberten Seite nicht gefärbt; nach der dritten Färbung erschien die Tafelglasplatte mit gelber Glasschichte wie überfangen.

II. Tafelglasplatte mit Chlorsilber und Thon; sechsmal hintereinander gefärbt bei dunkler Rothglut. Die Farbe wird anfangs dunkler, von der vierten Färbung an bläulicher opalartiger Schein, in den folgenden Färbungen zunehmend.

III. Tafelglasplatte versilbert nach Liebig; beim ersten Glühen in der Muffel bei eben beginnender Glühhitze weder Färbung noch Gewichtszunahme; in der zweiten Operation (mit Nr. IV zusammen im Feuer) Färbung; die Platte auf Porcellanstückchen ruhend etwas durchgebogen, also bis zur Erweichung geglüht.

IV. Tafelglasplatte versilbert und in der Muffel behandelt wie III.

V. Tafelglasplatte versilbert, mässige Rothglut.

VI. Tafelglasplatte versilbert auf beiden Seiten, auf Porcellanstückchen ruhend; mässige Rothglut.

VII. Tafelglas halb mit Chlorsilber, halb mit Silberoxyd bei niederer Rothglut $1^1/_2$ Stunden geglüht; die Kanten schneidend geblieben; die Hälfte mit Chlorsilber mit braungelbem Punkte, die Hälfte mit Silberoxyd gleichmässig stark gefärbt.

VIII. Tafelglasplatte mit unveränderter Oberfläche; ebenso rauhgeschliffen; beide mit Chlorsilber in demselben Feuer.

Nummer des Versuches	Grösse der gefärbten Fläche Quadrat-Centim.	Gewichtszunahme der Platte. Milligrm.	Auf 100 Quadrat-Centim. kommen Milligrm. Silber	1 Milligrm. Silber färbt Quadrat-Centim.	Gewicht der Platte für sich Grm.
I. Erste Färbung	170,9	48,0	28,1	3,56	67,946
Zweite „	—	18,0	10,5	9,50	—
Dritte „	—	128,0	74,9	1,33	—
II. Erste „	136,8	83,0	60,7	1,65	71,280
Zweite „	—	23,0	16,8	5,95	—
Dritte „	—	48,5	35,4	2,82	—
Vierte „	—	91,5	66,9	1,49	—
Fünfte „	—	58,0	42,4	2,36	—
Sechste „	—	126,0	92,1	1,07	—
III.	102,6	8,0	7,8	12,83	52,092
IV.	61,5	16,0	26,0	3,85	37,118
V.	102,6	5,5	5,4	18,65	35,1105
VI.	246,2 *)	8,0	3,2	30,78	37,953
VII.	30,8	7,5	24,4	4,10	38,741
VIII. Glatte Fläche	—	13,0	—	—	44,798
Rauhe „	—	7,0	—	—	44,707

*) Auf beiden Oberflächen zusammen.

Die Ergebnisse dieser übersichtlich zusammengestellten Versuche stellen die Bedingungen vollkommen klar, von denen die Menge des aufgenommenen Silbers abhängt. Diese Bedingungen sind:

1) Vor allem die Temperatur. In Versuch I. steigt die Zunahme des Gewichtes einer und derselben Platte von 18 Milligrm. in der zweiten Färbung bei dunkler Rothglut auf 128 Milligrm. in der dritten Färbung bei

starker Rothglut, d. h. auf das 7fache. Wie die Versuche I. und II. mit demselben Silberpräparat und sonst gleicher Behandlung zeigen, ist die Gewichtszunahme der Platte ungemein empfindlich gegen Temperaturunterschiede; denn die Abweichungen können im wesentlichen nur von solchen Unterschieden herrühren, welche das Auge nicht mehr unterscheidet. Die Färbung mit Silber könnte insofern ein scharfes Pyroskop oder Pyrometer abgeben, wenn nicht die übrigen Bedingungen so schwierig gleich zu machen wären.

2) Die Innigkeit der Berührung des Silberpräparates mit der Glasfläche und Erhaltung dieses Zustandes während der Dauer des Brennens. Die ungleiche Befähigung der verschiedenen Silberpräparate, von denen sich Silberoxyd am besten, Chlorsilber etwas weniger, metallisches Silber bedeutend weniger bewährt, ist nur das Spiegelbild von der ungleichen Zertheilbarkeit und Adhäsion derselben gegen das Glas. Namentlich stark springt dies in die Augen bei III. bis VI. incl. Nur durch langsamste Steigerung der Temperatur kann man verhindern, dass die Versilberung durch Schwinden in lose anhängende Fetzen zerreisst; auch im günstigsten Fall ist die Versilberung immer mehr geneigt von der Glasfläche loszugehen, als sich zu befestigen. Nur diesem Umstande ist die Verschiedenheit des Ergebnisses von Versuch III. und IV., beide mit Versilberung und in einem Feuer gebrannt, zuzuschreiben. Natürlich hat auch die Stärke der Versilberung ihren Einfluss.

3) Beschaffenheit des Glases und seiner Oberfläche, im engsten Zusammenhang mit der zweiten Bedingung. Je glatter und unveränderlicher die Oberfläche des Glases im Feuer, um so gedeihlicher für die Färbung. Unter gleichen Bedingungen nahm von zwei gleichen Glasplatten die rauh geschliffene nur halb soviel auf als die glatte (Versuch VIII.). Die rauhe Oberfläche ist der innigen Berührung von Ueberzug und Glas ebenso ungünstig, als die Entstehung von Incrustation durch Veränderung der Glasoberfläche.

Färben des Glases durch Zusammenschmelzen mit Silberpräparaten kennt die Glasmacherpraxis nicht. In der That bieten solche Gläser, wie sie in der Regel erhalten werden, ihrer unansehnlichen, ja unangenehmen und unreinen Farbe wegen kein Material für die ausübende Kunst, wohl aber für das wissenschaftliche Studium. Bleifreie sowohl als bleihaltige Gläser nehmen Silberpräparate im feurigen Fluss auf — und zwar Chlorsilber, Silberoxyd und gefälltes metallisches Silber ohne Unterschied. Die Schmelzprodukte finden sich nach dem Erkalten im Tiegel stets mehr oder weniger getrübt, von sehr verschiedener Färbung, bald unrein weiss in's Gelbe und Graue gehend, emailartig; bald mehr durchscheinend schwächer getrübt von bräunlichem Grau, braungrün, bläulich oder gelbbraun. Die Trübung pflegt, wenigstens wenn dichter und emailartig, nicht gleichmässig vertheilt, sondern von Adern aus durchscheinender Glasmasse durchsetzt zu sein. Auch metallisches Silber in Kügelchen ausgeschieden findet sich vor. Sehr gewöhnlich ist die Glasmasse im Tiegel an verschiedenen Stellen von ungleicher Beschaffenheit in Farbe und in Dichte der trübenden Ausscheidung. Bleiglas

mit 2 Proc. Silberoxyd $1\frac{1}{2}$ Stunden lang im tragbaren Windofen geschmolzen und so heiss als möglich in viel Wasser gegossen, erstarrte und zersprang im Erstarren zu theils farblosen, theils schön gelben Körnern von reiner und satter Farbe. Wird das so abgeschreckte Glas gelinde bis zur Temperatur erhitzt, bei der sich die Kanten abrunden, so dunkelt die Farbe bedeutend bis zur Tiefe des dunkelsten Bernsteins von einem vollen reichen, in's Rothe gehenden Ton. Stärker geglüht bis zum beginnenden Schmelzen, trübt sich das Glas mehr oder weniger. Das nicht abgeschreckte Glas ist emailartig opak, von unrein gelbweisser Farbe, streifig mit durchsichtigen orangegelben Adern. Als Ueberfang in einer Glasröhre eingeschmolzen und aufgeblasen, erscheint es im durchfallenden Licht klar, je nach der Dicke der gefärbten Glasschichte gelb bis abendroth; im auffallenden Licht als schöner bläulicher Opal [1]). Zu einer Perle geschmolzen und im Wasser abgeschreckt, erstarrt es zu einem klaren gelben oder graulichen Glase. Unter dem Mikroskop in kleinen Splittern bei durchgehendem Lichte gesehen, erscheint das weisse emailartige Glas rauchgrau getrübt mit gelben Stellen; im auffallenden Lichte hellgelbweiss mit äusserst feiner, wenig dichter, durchscheinender Trübung, wie ein hellbeleuchteter Eisblock von unklarem Eis. So bei schwacher 80facher Vergrösserung. Bei starker 500 — 800facher Vergrösserung beginnt der lichte Nebel sich aber in eine Granulirung in gelber Grundmasse zu lösen; darin finden sich hier und da isolirte grössere Körperchen, von hohem Glanz, weiss, blitzend, ohne Zweifel krystallinisch, in Aureolen, zuweilen in Reihen angeordnet. Die Aureolen sind ungefärbte, durch Aufzehrung des Gelbs der Grundmasse entstandene Flecken. — Lässt man mit Silberpräparaten geschmolzenes Glas langsam in der Art erkalten wie das Glas zu Aventurin (Bedecken mit Asche etc.), so ändert es für das blosse Auge seine Beschaffenheit nur in soweit, als das Glas an vielen Stellen hellere lichte durchscheinende, nur noch ganz leicht getrübte Adern zeigt. Im durchfallenden Lichte bei schwacher Vergrösserung gesehen, bestehen diese aus einer farblosen Grundmasse mit schwach gelblichen, bläulich opalisirenden Nebelflecken, in denen grobe schwarze Punkte eingebettet liegen. Diese letztere sind dünngesäet weitspurig, aber sehr gleichmässig vertheilt, von auffallend gleicher Grösse und bilden in der Projection Figuren, von denen keine Dimension überwiegt; bei stärkerer Vergrösserung lässt sich zwar keine bestimmte geometrische Gestalt, aber doch so viel erkennen, dass sie eckig sind. Im auffallenden Lichte erscheinen die Punkte weiss, hochglänzend mit Reflexen, die ihrer spitzen Form nach nicht von kugelförmigen Körpern herrühren können. Um jedes Korn ist die Färbung des Glases in einem gewissen Umkreis verschwunden, augenscheinlich aufgezehrt durch das Korn selbst. Die Körner sind offenbar Krystalle und zwar in der Beschaffenheit, soweit die Beobachtung geht, ganz übereinstimmend mit den bei v. Pettenkofer's Hämatinon beschriebenen. Ueberhaupt gehen die Erscheinungen beim Silberglas Schritt für Schritt den Erscheinungen beim

---

1) Vielleicht ist der Opal der modernen venetianischen Glasarbeiten, denen er sehr nahe kommt, auf diese Weise hergestellt.

Kupferglas parallel. Ganz wie bei diesem besteht das durchsichtige Glas in einem farblosen und in einem gefärbten Zustande (gelb bis tief orange), das erstere durch Anlaufen in das letztere übergehend; ganz wie beim Kupferglas treten Ausscheidungen auf, von der Zartheit des schönsten Opal an, durch die dichte emailartige Trübung kaum in glänzende Pünktchen lösbar, bis in deutlich getrennte gröbere Krystallkörner. Wie die vorletzten dem Hämatinon, so entsprechen letztere dem Aventurin — abgesehen von der weissen Farbe noch mit dem Unterschiede, dass blätterige Krystallformen bei Silberglas nicht beobachtet wurden.

Die Thatsachen von der Aufnahme des metallischen Silbers durch das Glas, die weisse Farbe sammt dem Metallglanz der Ausscheidungen im silberhaltigen Glase, endlich die Analogie seines Verhaltens mit dem Kupferglas lassen wenig Zweifel, dass auch das silberhaltige Glas eine Lösung von Metall als solchen im Glase ist. Die Zweifel schwinden vollkommen vor einer Erscheinung, der man öfter beim Versilbern des Glases begegnet. Entleert man eine Röhre z. B. unmittelbar nach Eintritt der allerersten Anfänge der Ablagerung von Metall, so findet man einen Ueberzug auf dem Glase, der im durchfallenden Licht gelb, im zurückgeworfenen bläulich opalisirend erscheint und aus einer Haut von blossem Silber besteht, welche sich mit Papier abwischen lässt. — Obwohl das Silber keine so tiefen Töne liefert wie das Gold oder Kupfer, so ist seine tingirende Kraft doch sehr bedeutend; nach den mitgetheilten Versuchen über das Lasiren reicht 1 Milligrm. Silber hin, um nahe 81 Quadratcentim. Tafelglas zu färben und kann die Verdünnung sicherlich noch viel weiter getrieben werden. Die Löslichkeit des Silbers ist lange nicht so gross als jene des Kupfers, aber doch viel grösser als beim Golde. Was zunächst die Lasuren betrifft, so hat eine 6 Mal hintereinander gefärbte Glastafel (Nr. II. der mitgetheilten Tabelle) im Ganzen 0,430 Grm. Silber aufgenommen. Die Tafel wog vor dem Lasiren 71,280 Grm.; ihre Stärke war 2,25 Millim. und nach der mikroskopischen Messung in einer 0,55 Millim. starken schief abgeschiedenen Schichte gelbgefärbt. Das Gewicht der gefärbten Schichte berechnet sich nach der Dicke zu $\frac{0,55}{2,25} \times 71,280 = 17,428$ Grm.; von diesem Betrage an Glas waren demnach 0,430 Grm. oder 2,467 Proc. Silber aufgenommen. Aus dem bereits eingetretenen gelinden Opalisiren des Glases, von beginnenden Ausscheidungen herrührend, lässt sich schliessen, dass sich das Glas im Zustande der Sättigung befand. Bei den aufeinander folgenden Operationen in der Muffel rückt die Imprägnation mit Silber stufenweise durch eine Art Cementation in dem beinahe starren Glase vor. Die Temperatur des Lasirens ist der niederste Grad von Glühhitze, also eine Temperatur, bei der das Silber nur färbend auftritt. Denn auch das Silber geht in zweierlei molekularen Zuständen in das Glas — ganz wie Kupfer und Gold. Bei der Darstellung des silberhaltigen Glases durch Schmelzen scheint nicht mehr Silber aufgenommen zu werden als beim Lasiren; denn das färbende Molekül des Silbers geht besonders leicht, weit leichter als jener des Goldes oder Kupfers, in's Glas. Gehen die Silberpräparate nicht als solche, sondern nur

als metallisches Silber in das Glas, so müssen sie reducirt werden. Beim Silberoxyd begreift sich dies leicht, da es in der Hitze in Metall und Sauerstoff zerfällt. Beim Chlorsilber muss es dahingestellt bleiben, ob dies von den in der Muffel diffundirenden Feuergasen, ob von dem Vehikel (Terpentinöl) oder im Glase von den Alkalien geschieht.

III. Nachträgliche Bemerkungen über den Goldrubin. Die früheren Mittheilungen von M. Müller und Fr. Knapp[1]) bedürfen einiger Berichtigungen und Ergänzungen, die sich bei Gelegenheit der vorliegenden Untersuchung ergeben haben. Es ist früher einer mehrfach beobachteten Erscheinung beim Schmelzen des Glases mit Gold gedacht, wonach dieses durch die ganze Masse des Glases schwarzgrau bis schwarz, undurchsichtig getrübt erhalten wurde und nicht roth anlief. Es lag nahe, diese Erscheinung als eine Ausscheidung von Gold im Zustande der höchsten Zertheilung, sowie beim Fällen von Goldlösungen mit Quecksilberoxydulsalzen, als schwarzen Niederschlag zu deuten. Auch entsprachen die in dieser Richtung angestellten Versuche dieser Erklärung. Gleichnamige Erfahrungen mit dem Kupferglas gaben indessen die entschiedensten Beweise, dass dieses Schwarzwerden weder dem Gold- noch Kupfer-, sondern lediglich dem Bleigehalt des Glases angehört, wovon später Näheres. Der Goldrubin der Glashütten wechselt in der Farbe von Violett bis in's Scharlachrothe; diese letztere Farbe ist die geschätztere. Bei den Schmelzungen im Laboratorium erhielt man immer nur mehr oder weniger violettes Glas. Unter gewissen Umständen nimmt das Goldglas noch eine dritte Farbe — nämlich ein schönes lichtes Himmelblau an. Die Sammlung des braunschweiger technischen Laboratoriums verdankt dem Director Pohl eine schöne Probe dieses himmelblauen Glases. Unter welchen Bedingungen sie entstanden, ob zufällig oder absichtlich erzeugt, ist dem Verf. nicht bekannt. Es scheint nach diesen Thatsachen, dass das Gold im Glase zweierlei Färbungen hervorzubringen vermag, Roth und Blau, die entweder gleichzeitig als Mischfarbe im violetten, oder einzeln im rothen und blauen Goldglas auftreten. Durchgegangenes Goldglas erscheint dem blossen Auge braunroth bis leberbraun im zurückgeworfenen, im durchgehenden Lichte dagegen von schönem gedämpftem Blau. Bei durchfallendem Lichte unter dem Mikroskop, auch bei 800facher Vergrösserung, ist in dünnen Splittern weder die blaue Farbe zu erkennen, noch eine bestimmte Ausscheidung; man sieht das Glas lediglich mit einer rauchartigen, leichten braunschwarzen Trübung, die sich nicht in Punkte auflöst. Dickere Stücke, starke Fäden z. B., sehen dagegen blau aus, wie vor dem blossen Auge, mit kaum wahrzunehmender Trübung. Sehr verschieden ist das Bild im auffallenden Lichte unter dem Mikroskop; die rauchähnliche Trübung tritt als ein Lichtnebel auf, bei Lampenlicht rein gelb, bei Tageslicht etwas in's Röthliche gehend, aber ebensowenig in Punkte auflösbar; das Glas selbst, d. h. die Grundmasse, zeigt keinerlei Farbe. Die Ausscheidungen aus dem durchgegangenen Goldrubin sind daher zwar dichtgesäet, aber von ausserordentlicher Feinheit, bedeutend feiner als die des

1) Jahresbericht 1871 p. 431.

leberigen Kupferglases, etwa der schleierartigen Trübung des käuflichen Kupferrubin entsprechend. Dass die himmelblaue Farbe des durchgegangenen Goldglases nur eine Interferenzerscheinung ist, wie sie beim Durchgang des Lichtes zwischen den zahllosen unendlich kleinen Theilchen des ausgeschiedenen Metalles nicht wohl ausbleiben kann, — dafür liefert das Niederschlagen des Goldes auf seinen Lösungen den Beweis. Denn die Flüssigkeit mit dem feinzertheilten gefällten Golde erscheint im zurückgeworfenen Lichte ebenso braun und im durchgehenden Lichte ebenso blau, wie das durchgegangene Goldglas. Im durchgegangenen Goldglas von nicht zu rascher Erkaltung im Tiegel begegnet man öfter rothbraunen opaken Adern, die sich stark von dem tief schwarzbraunen, mehr durchsichtigen Glase abheben. Bei auffallendem Lichte unter dem Mikroskop erscheinen sie als dichte, geschlossene, dem v. Pettenkofer'schen Hämatinon sehr nahe kommende, mikroskopisch nicht auflösbare Trübung, während das gewöhnliche leberige Goldglas in einem hellgelben leuchtenden Nebel sich darstellt. Selbst bei einer Vergrösserung, bei welcher die Körner des Kupferhämatinon schon auf's deutlichste sich scheiden, ist die Trübung des rothen Goldglases noch nicht als getrennte Punkte unterscheidbar.

Bei absichtlich in die Länge gezogenem Erkalten des Goldglases im Feuer findet man umfangreiche Stellen von der Farbe des Kupferaventurin, nur weniger roth, etwa wie blasses gelbes Wachs, die schon für das blosse Auge lose, nicht geschlossen getrübt erscheinen. Solche Theile lösen sich schon bei schwächster Vergrösserung in sehr deutliche, getrennte, blitzende hochgelbe Flitter auf (bei auffallendem Licht). Es ist dies der Zustand des Goldglases, welcher dem Aventurin entspricht. Beim Goldglas wiederholen sich sonach alle beim Kupferglas vorkommende Erscheinungen: Löslichkeit des Goldes im Glase und zwar in farblosem und in färbendem Zustande, Uebergang des ersteren Zustandes in letzteren durch nachträgliches gelindes Erhitzen (Anlaufen), endlich dem Hämatinon und dem Aventurin entsprechende Ausscheidungen bei langsamem Erkalten. Reichliche Lösung von metallischem Golde findet nur bei sehr hohen Temperaturen statt; alsdann geht aber das Gold nur als nichtfärbendes Molekül in das Glas ein. Dass das Gold aber auch als färbendes Molekül unmittelbar vom Glase bei niederen Glühgraden aufgenommen wird, beweisen die Purpurflecken, welche bei der Abnützung der Muffelvergoldung auf Porcellan in der Glasur zurückzubleiben pflegen. — Was die Ausscheidungen betrifft, so können diese selbstverständlich im Goldglase nie so charakteristisch und ausgebildet auftreten wie im Kupferglase, weil das Gold überhaupt nur in so geringen Mengen (Zehntausendtel) vom Glase gelöst wird, die im nicht durchgegangenen eigentlichen Rubinglas, bei der erstaunlichen Färbekraft des Goldes zwar eine grosse, nach der Ausscheidung aber eine verhältnissmässig schwache Wirkung hervorbringen. Nach der Deutung von H. Rose[1]) sollte im Goldrubinglas vor dem Anlaufen kieselsaures Goldoxydul enthalten sein. Dieses, so vermuthet er weiter, nur bei hohen Hitzegraden beständig, zersetze

1) Poggend. Annal. LXXII p. 556.

sich bei niederen Temperaturen und bewirke das Anlaufen durch Freiwerden von Goldoxydul. Diese Auslegung, ohnehin nicht experimentell gestützt und mit der mikroskopischen Beobachtung nicht im Einklang, lässt den Unterschied vom roth angelaufenen und durchgegangenen Goldrubin unerklärt. — Nach C. A. Seely soll schon Faraday darauf hingewiesen haben, dass die Färbung des Goldrubinglases von metallischem Gold herrühre. Es ist dem Verf. nicht gelungen, die betreffende Stelle aufzufinden, welche Seely selbst nicht näher bezeichnet.

IV. Schwarzanlaufende bleihaltige Gläser. Das Schwarzwerden von Stäben und Röhren aus bleihaltigem Glase vor der Gebläselampe ist allgemein bekannt; übersehen wird dabei gewöhnlich, dass es ohne Unterschied der Reaktion der Flamme entsteht, nicht blos in der reducirenden, sondern auch in mit Luft noch so übersetzten blauen Stichflammen. Das Schwarzwerden beschränkt sich auf die Oberfläche oder auf sehr seichte Tiefen und verschwindet augenblicklich, wenn man einen Salpeterkrystall auf dem glühenden Glase schmelzen lässt. Im Jahre 1862 machte L. Elsner in der Berliner Porcellanmanufactur die Beobachtung, dass auch beim Schmelzen von Flüssen für die Porcellanmalerei Schwärzung eintritt. Die dazu übliche Mischung aus Mennige und Quarzsand wurde in mehreren bedeckten Tiegeln im Verglühfeuer des Porcellanofens eingesetzt. Nach der Brandausnahme fand sich in mehreren Tiegeln der Fluss im gewöhnlichen Zustande eines wachsgelben durchsichtigen Glases; in anderen pechschwarz wie Obsidian; in noch anderen roth von karneolartigem Ansehen; in noch anderen endlich zeigten sich alle drei Zustände zugleich, an der Oberfläche wachsgelbes durchsichtiges Glas, darunter karneolartiges und zu unterst obsidianschwarzes. Der procentische Bestand der Gläser, der sich auf 65 Proc. Bleioxyd und 35 Proc. Kieselerde berechnet, war in allen drei Gläsern derselbe. Bei den Schmelzungen von Goldrubin mit sehr beihaltigem Glase erhielt M. Müller ebenfalls einen schwarzen, dem von Elsner beschriebenen sehr ähnlichen Fluss, wie bei dem Abschnitt über die goldhaltigen Gläser erinnert worden. Dieselbe Erscheinung wiederholt sich beim Schmelzen von Kupferrubin bei sehr schwachem Zusatz von Kupferoxyd mehrmals (s. o.). Der Satz zum Glase war: 48 Sand, 60 Mennige, 12 Potasche und 8 Kalisalpeter. Dieser Satz, mit 0,04 Proc. Kupferoxyd und 1 Proc. Zinn geschmolzen, gab zweimal (im Essenofen und im tragbaren Windofen) schwarzes trübes Glas beim Abkühlen im Tiegel. In Wasser gegossen, erstarrten die dünnsten Stücke farblos und liefen nachträglich erhitzt stark schwarz an. Auch beim Ueberfangen wurde das Glas erst sehr hell und lief dann wieder dunkel an. — Derselbe Satz, mit 0,25 Proc. Kupferoxyd und 0,75 Proc. Hammerschlag bei Gelbrothglut geschmolzen, gab zwar ein durchsichtiges weingelbes Glas, aber es hatte dies im hohen Grade die Eigenschaft, im Wasserstoffstrom geglüht, oberflächlich tief schwarz anzulaufen. Die doppelte Erfahrung mit dem Gold- und mit dem Kupferrubin, zusammengehalten mit den weiteren in diesem Abschnitt aufgeführten Beobachtungen, führte auf die Vermuthung, dass das Schwarzwerden weder mit dem Gold-, noch mit dem Kupferrubin zu thun habe,

sondern eine mit dem Bleigehalt zusammenhängende Erscheinung sei. In der That gab das Bleiglas obigen Satzes mit 1 Proc. Zinn, ohne Kupfer oder Gold, ein vollkommen gleiches schwarzes, durch Abschrecken in Wasser farblos und durch Nacherhitzen wieder schwarz anlaufendes Glas. Man kann auf diese Art das schwarze Glas jederzeit willkürlich darstellen. Dagegen ist niemals schwarzes, sondern nur gewöhnliches durchsichtiges, an der Oberfläche etwas gelb gefärbtes Glas erhalten worden, wenn man ein bleifreies Glas, z. B. Spiegelglas mit Zinn, zusammenschmolz; das Zinn fand sich dann als Regulus am Boden des Tiegels.

Bei dem schwarzen, in der beschriebenen Weise geschmolzenen Bleiglase findet man mitunter eine dünne, nur am Tiegelrand etwas verdickte Schichte von wachsgelbem klaren Glase. Das im glühenden Fluss in Wasser geschrenzte farblose Glas verwandelt sich schon unter der sichtbaren Glühhitze rasch in tief schwarzes Glas — eine Erscheinung, die ganz in der Art des Anlaufens vor sich geht. Das schwarze, etwas in's Graue gehende Glas ist in Schichten von $^1/_2$—$^1/_3$ Millim. noch völlig undurchsichtig. — Nur sehr dünne Splitter erscheinen unter dem Mikroskop einigermaassen durchsichtig, rauchbraun getrübt, die Trübung bei stärkster Vergrösserung eben beginnende Granulation zeigend. Im auffallenden Lichte giebt das Mikroskop ein gänzlich verschiedenes Bild; der rauchbraune Schleier erscheint als leuchtender weisslicher Nebel, aber nicht erkennbar im Punkte gelöst. Als man obiges mit Zinn geschmolzenes Bleiglas im geschlossenen Feuer langsam erkalten liess, fand sich sein Ansehen für das blosse Auge nicht geändert; es stellte denselben glänzenden schwarzen Fluss dar, gewährte aber, unter dem Mikroskop ein wesentlich anderes Ansehen. Im durchgehenden Lichte löste sich die schwarze Masse schon bei 80facher Vergrösserung deutlich und scharf in eine nahezu durchsichtige, schwach graubraune Grundmasse mit zahlreichen getrennt liegenden schwarzen Tupfen von zweierlei Grösse auf. Die kleineren sind in weit überwiegender Mehrzahl vorhanden, die grösseren in der Minderzahl. Beide treten nicht als blosse Punkte, sondern die kleinen wie die grossen als Flächen — und zwar als Flächen auf, in denen keine Dimension wesentlich überwiegt. Uebergänge in der Grösse zwischen den grossen und kleinen Tupfen kommen schlechterdings nicht vor, die Tupfen jeder Gattung sind von auffallend gleicher Grösse. Bei 300facher Vergrösserung ist die Gestalt der grösseren Tupfen bestimmt und deutlich als kreisrund zu erkennen, während die kleineren bei keiner Vergrösserung definirte Gestalten zeigen; doch scheinen sie eher stumpfeckige als kreisrunde zu sein. Die kleinen wie die grossen Tupfen sind sehr gleichmässig im Glase vertheilt und unter einander gemischt. Wahrscheinlich sind die runden grösseren Tupfen das anfangs ausgeschiedene, noch zu Tropfen geschmolzene Blei; die kleineren Körner nicht mehr oder unvollkommen geschmolzene Krystalle von metallischem Blei späterer Ausscheidung im Verlauf des Erkaltens. — Im auffallenden Lichte treten die grossen wie die kleinen Punkte mit hellen glänzenden Reflexen hervor, die selbst bei Lampenlicht kaum gelb, mit weisser in's Graue gehender Farbe leuchten. Der Reflex nimmt nur einen kleinen Theil der sonst dunklen Fläche der Körner ein, die

in einem lichten weisslichen Schleier eingebettet liegen. In der unmittelbaren Umgebung der groben Körner fehlt dieser Nebel, so dass sie mit einer dunklen Aureole umgeben scheinen. Den beigebrachten Thatsachen zufolge beruht die schwarze Farbe des Bleiglases auf Ausscheidungen, vom zarten nicht lösbaren Nebel an bis zu deutlichen Körnern. Die Ausscheidungen sind völlig undurchsichtig, metallglänzend von hell weissgrauer Farbe — analog den Ausscheidungen der mit Kupfer, Silber und Gold geschmolzenen Gläser. Diese Ausscheidungen bilden sich nur bei Gläsern von sehr hohem Bleigehalt, nicht in denen mit weniger Blei, und zwar bei den Schmelzversuchen im Tiegel unter Einwirkung eines Reduktionsmittels. In Elsner's Porcellanmalerfluss ist ausschliesslich Bleioxyd, in dem in des Verf.'s Versuchen verwendeten Bleiglas ausserdem noch Kali vorhanden. Wenn man nicht annehmen will, dass Kieselerde oder Kali reducirt wird, so kann die Wirkung des Reduktionsmittels sich nur auf das so leicht reducirbare Bleioxyd erstrecken und die metallglänzenden Ausscheidungen können schwerlich etwas anderes als metallisches Blei sein. Wie die Ausscheidungen bei Röhren und Stäben vor der Glasbläserlampe in der Oxydationsflamme zu Stande kommen, ob durch Dissociation des Bleioxydes oder wie sonst, muss dahin gestellt bleiben.

Ist das schwarze Glas ein Glas mit fein zertheilt ausgeschiedenem Blei, was ist denn das karneolartige rothe von Elsner beobachtete? Bei des Verf.'s eigenen Schmelzungen ist nie ein solches vorgekommen. Als man indessen einen durch Abschrecken in Wasser farblos gemachten Faden des zufällig erhaltenen schwarzen Bleiglases in der Flamme möglichst langsam an einem Ende anlaufen liess, so färbte sich der Faden auf eine kurze Strecke zwischen dem schwarz gewordenen Ende und dem farblos gebliebenen, schön rubinroth. Dieses Glas war aber kein blosses Bleiglas, sondern mit Zusatz von 0,04 Proc. Kupferoxyd geschmolzen, und die Rubinfarbe rührt ohne Zweifel von dem Kupfer her. Beim Erhitzen läuft das Glas zweimal an, erst durch Kupfer roth, gleich darauf durch Blei schwarz und zwar so tief, dass das Roth sofort überdeckt und leicht übersehen wird. Dass das vorübergehende Roth nichts mit dem Blei zu thun hat, sondern lediglich Kupferrubin ist, dafür liefern völlig kupferfreie Gläser den Beweis. In eigens zu dem Zweck angestellten Versuchen schmolz man einen Satz wie oben aus 48 Gewichtstheilen Sand, 12 Potasche und 8 Salpeter, ersetzte aber die kupferhaltige Mennige durch eine gleichwertige Menge kupferfreies, besonders dargestelltes kohlensaures Blei und fügte als Reduktionsmittel zu dem klargeschmolzenen Glase kupferfreies Zinn hinzu. Das Glas lief leicht und tief schwarz an, aber die rothe Färbung blieb vollständig aus. Sonach ist das Auftreten des karneolrothen Glases bei Elsner nur einem Kupfergehalt der Mennige zuzuschreiben; bei der starken färbenden Kraft des Kupfers ist ein Bruchtheil von einem Procent dazu mehr als ausreichend. In Folge der langsamen Abkühlung, wie sie das Verglühfeuer des Porcellanofens mit sich bringt, schied sich das Kupfer als karneolartige Trübung aus, in einigen Tiegeln zugleich mit der schwarzen Trübung durch das Blei. In dem überaus leichtflüssigen Material konnte während der langen Dauer des Porcellanbrandes eine De-

cantation Platz greifen, der schwerere Bleiniederschlag setzte sich zu unterst, der leichtere Kupferniederschlag darüber ab (das spec. Gewicht des Kupfers verhält sich zu dem des Bleies nahe wie 3 : 4), während die oberste Glasschichte gänzlich frei von Ausscheidung, also durchsichtig und klar wurde. Die sonstigen von Elsner beobachteten Verschiedenheiten bei dem Glase der einzelnen Tiegel mögen von der Stellung der Tiegel im Feuer, ungleicher Wirkung der Verbrennungsgase, namentlich auch von ungleicher Abkühlung herrühren. Elsner nahm auf Grund des verschiedenen spec. Gewichtes und der Gleichheit des procentischen Bestandes die drei Arten des Bleiflusses als ebensoviele allotropische Modifikationen an. Allein die chemische Analyse unterscheidet nicht zwischen gebundenem und fein ausgeschiedenem Blei: auch ist es nicht möglich einen Tiegel voll bleihaltigen Glases oder Bleisilicat zu schmelzen von einer überall gleichförmigen Dichte. Nur das Mikroskop kann über dergleichen Erscheinungen Aufschluss geben.

Die Thatsache, dass nicht alle bleiischen Gläser, sondern nur die von sehr hohem Bleigehalt durch Reduktionsmittel Ausscheidungen von Blei geben und schwarz werden, weist sehr darauf hin, dass in diesen letzteren das Bleioxyd in zwei verschiedenen Zuständen vorhanden: an Kieselerde gebunden und frei im Glase gelöst. Eine Analogie dazu besteht aller Wahrscheinlichkeit nach u. a. in mit Chromoxyd geschmolzenem Glas, wo ein Ueberschuss des Oxydes im Erkalten auskrystallisirend den sogenannten Chromaventurin bildet. Es wäre, jene Annahme als richtig vorausgesetzt, nur das freie, im Glase nur im feurigen Fluss aufgelöste Bleioxyd, durch dessen Reduktion das Schwarzwerden hervorgebracht wird. Wenn auch die bleischen Gläser in Bezug auf die metallischen Ausscheidungen mit den Gold-, Silber- und Kupfergläsern parallel gehen, so weichen sie doch in einem Punkte wesentlich ab: es fehlt die Färbung des Glases durch aufgelöstes metallisches Blei. Dass sich das Blei als solches, wie die eben genannten Metalle, im feurigflüssigen Glas löst, beweist die Durchsichtigkeit des im Wasser abgeschreckten, sonst schwarz werdenden Glases einerseits, andererseits aber auch das Durchsichtig- und Klarwerden des schwarz gewordenen Glases durch nochmaliges Schmelzen und Abschrecken in Wasser — auch im Innern, wo keine Oxydation hingelangen kann. Das metallische Blei scheint sich daher nur farblos im Glase zu lösen und keiner Anlauffarbe fähig zu sein.

V. Allgemeine Schlussfolgerungen. Die in der vorstehenden wahrhaft ausgezeichneten Untersuchung des Verf.'s mitgetheilten Thatsachen haben zu Wahrheiten geführt, die nach mehreren Seiten hin Bedeutung haben für die Erkenntniss des Glases, für die Erkenntniss der Metalle und für die Erkenntniss der Farbstoffe. Die Wahrheiten in kürzester Zusammenfassung sind folgende:

1) Manche Metalle vermögen sich als solche im feurig flüssigen Glase zu lösen, nämlich edle Metalle wie Gold und Silber und leicht reducirbare unedle wie Kupfer und Blei.

2) Die Metalle Gold, Silber, Kupfer vermögen in zwei verschiedenen Molekularzuständen in das Glas einzugehen: in einem das Glas nicht färbenden und einem das Glas auffallend färbenden Zustande.

3) Der nichtfärbende Molekularzustand des Metalls entspricht den höchsten Temperaturlagen und dem status nascendi; der färbende Molekularzustand entspricht den niederen Temperaturlagen und dem Zustande des derben Metalles.

4) Das „Anlaufen" ist der Uebergang des einen in den anderen Molekularzustand durch Einwirkung von Wärme (Licht).

5) Die Färbung der Gläser, welche den Gegenstand der vorstehenden Untersuchung ausmachen, geschieht technisch auf zwei verschiedenen Wegen. Entweder durch Einführung des Metalles im nichtfärbenden Zustande in das Glas, durch Schmelzen bei hoher Temperatur und Anlaufenlassen; oder durch Einführung des Metalles unmittelbar im färbenden Zustande, durch Lasur bei niederer Temperatur.

6) Durch Schmelzung erzeugte Lösungen der betreffenden Metalle erstarren bei rascher Abkühlung als solche unverändert.

7) Bei langsamer Abkühlung scheidet sich aus der glasigen Lösung das Metall, je nach den herrschenden Bedingungen, in verschiedenen Formen aber stets in metallischem Zustande ab, als feinzertheilter Niederschlag, als mikroskopische oder für das unbewaffnete Auge erkennbare Krystalle. Hämatinon und Aventurin sind solche auf krystallinischen Ausscheidungen von Kupfer aus dem Glase herrührende technische Produkte.

8) Die Metalle Gold, Silber, Kupfer zeigen im Zusammenhang ihres optischen Verhaltens, im derben und im gelösten Zustande, die grösste Analogie mit Farbstoffen mineralischer und organischer Abstammung (Berlinerblau, Indig, Anilinfarben, Murexid u. s. f.).

Diese letztere Erscheinung und Analogie ist merkwürdig genug und bietet gewiss einen dankbaren Stoff zu weiterer Forschung. Viele Farbstoffe zeigen als feste Körper einen entschiedenen Metallglanz, so Indig und Berlinerblau beim Reiben mit einem glatten Körper den rothen Metallglanz des Kupfers, Anilinfarben in ausgezeichnetster Weise, namentlich krystallisirt, Glanz und Farbe von Messing, Tombak, Bronze. Auch das bekannte Bronziren von gefärbten Fellen mit Blauholzauszug gehört hierher. Dieselben Körper erscheinen fein zertheilt oder gelöst in einer reichen eigenthümlichen und lebhaften Farbe. Die beiden Farben, mit denen diese Körper im auffallenden und im durchgehenden Lichte auftreten, sind bekanntlich stets nahezu complementäre. Ein gleiches Verhältniss besteht bei dem Gold, Silber und Kupfer zwischen dem metallischen Zustande und der Lösung in Glas. Diese Metalle sind wahre Farbstoffe auf feurigem Wege — um so mehr, als sie die gewöhnlichen Farbstoffe der festen Form an Dichte und somit an der Fähigkeit, das Licht zu reflectiren, bei weitem übertreffen. Mit der grossen Dichte dieser Metalle hängt auch die ausserordentliche färbende Kraft namentlich des Goldes zusammen. Diese merkwürdige Analogie der Metalle mit den Farbstoffen hat nicht verfehlt, die Aufmerksamkeit der Physiker von Fach auf sich zu ziehen. Schon vor einigen Jahren macht C. A. Seely[1]) davon ausgehend, dass (durch Verdichtung des Gases hergestelltes)

1) C. A. Seely, Artizan 1871 XXIX p. 269.

flüssiges Ammoniak die Alkalimetalle als solche mit rother bez. blauer Farbe löst — folgende Betrachtung: „*The solution of metal without definit chemical action is almost a new idea in chemistry. — — — In their relation to light, I suggest, that metals are closely analogous to those dye stuffs, which show a bronze surface by reflected light.*"

Der überlieferte Begriff von Glas, die herkömmlichen wissenschaftlichen Anschauungen von der Natur dieses Erzeugnisses sind augenscheinlich zu einseitig und zu eng, sie bedürfen der Erweiterung und Ergänzung nach mehr als einer Seite, wenn sie die ganze Reihe der Erscheinungen erklären sollen, die bis jetzt als ebensoviele Räthsel dastehen, Es wird nach fortgesetzter Forschung, namentlich über die Emaille, die Glas- und Porcellanmalerfarben, Chromaventurin, v. Pettenkofer's Astralite u. a. m. bedürfen, ehe man von einer einigermaassen abgeschlossenen Erkenntniss reden kann. Schon jetzt kann man indessen, ohne sich einer Uebereilung schuldig zu machen, den Satz gelten lassen: die verschiedenen Gattungen von Glas sind nicht blos erstarrte amorphe Verbindungen, sondern in einer grossen Anzahl von Fällen erstarrte Lösungen einfacher und zusammengesetzter Körper in einer flüssigen Verbindung.

Payard[1]) suchte die eigenthümlichen Erscheinungen in der Färbung und Entfärbung des Goldrubinglases zu erklären. Er meint, dieselben seien bedingt 1) von der Temperatur, auf welche die geschmolzene Masse gebracht werde; 2) von dem Material, auf welches dieselbe gegossen werde. (Dem Verf. waren die ausgezeichneten Untersuchungen über den nämlichen Gegenstand aus dem Fr. Knapp'schen Laboratorium in Braunschweig[2]) nicht bekannt. d. Red.).

Zum Vergolden von Glas liess sich Valentin Schwarzenbach[3]) (in Bern) folgendes Verfahren in England patentiren: Von allen Beimengungen freies Goldchlorid wird in kochendem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, das Filtrat so weit verdünnt, dass 200 Kubikcentim. Flüssigkeit 1 Grän metallisches Gold enthält, und sodann mit Natronlauge alkalisch gemacht. Das Reduktionsmittel ist mit Grubengas gesättigter Weingeist, den man nach der Sättigung mit dem eigenen Volum Wasser verdünnt Von dieser Flüssigkeit werden 25 Kubikcentim. der alkalischen Goldchloridlösung zugesetzt, und diese Mischung wird zwischen die (vorher wohl gereinigte) zu vergoldende Platte und eine unter diese, in einer Entfernung von 3 Millim., gelegte Glasscheibe gegossen. Nach 2 bis 3 Stunden Ruhe ist die Vergoldung bewerkstelligt, man entfernt die Platte und wäscht sie.

Um Glas mit Metallen innig zu verbinden, bietet nach C. W.

---

1) Payard, Bullet. de la soc. d'encouragement 1874 Janvier p. 55; Bullet. de la soc. chim. 1873 XX p. 316; Dingl. Journ. CCX p. 476; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1114.

2) Jahresbericht 1871 p. 431; 1874 p. 555.

3) V. Schwarzenbach, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1465; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 478.

Röntgen[1]) die Verlöthbarkeit platinirter Glasflächen ein gutes Hülfsmittel. Die Verzinnung des Platinüberzugs gelingt mit Hülfe des Kolbens und etwas Chlorzink sehr leicht. Selbstverständlich muss das Glas vor Anwendung des Löthkolbens vorsichtig erwärmt werden, um ein Springen zu verhüten.

Benutzung von Fischschuppen in der Industrie. Ausser der bekannten Verwendung der Schuppen einiger Fischgattungen zur Herstellung von künstlichen Perlen hat man neuerdings noch eine andere Verwendung von Fischschuppen aufgefunden, nämlich zur Herstellung von Schmucksachen, künstlichen Blumen, eingelegter Arbeit etc. Eduard und Julius Huebner[2]) zu Newark (Vereinigte Staaten) haben ein Patent auf dieses Verfahren genommen. Grosse Schuppen von frischen Fischen sind bei demselben am besten zu verwenden; alte Schuppen sind unbrauchbar, da sie ihre Elasticität und Durchsichtigkeit verloren haben. Nach dem Huebner'schen Verfahren werden die frischen Schuppen zunächst 24 Stunden lang mit reinem Salzwasser behandelt, damit die oberen Schichten gelockert und theilweise abgelöst werden. Sie werden dann in destillirtem (reinem Regen-?) Wasser, welches man alle zwei bis drei Stunden erneuert, gewaschen. Dies geschieht fünf bis sechs Mal. Die Schuppen werden darauf einzeln mit reinen Leinenlumpen abgerieben und in einer Presse sanft gepresst, damit sie die Feuchtigkeit verlieren; sodann werden sie eine Stunde lang in Spiritus gelegt und abermals, wie früher, abgerieben und gepresst, bis sie trocken sind. Sie haben nunmehr ein perlmutterartiges Ansehen und sind sehr elastisch und dauerhaft. Sie können entweder ohne Weiteres verwendet oder beliebig gefärbt werden.

J. Regnauld[3]) beschreibt die Bereitung und die Eigenschaften des zu chirurgischen Zwecken dienenden Wasserglases. Die concentrirte Lösung des kieselsauren Kalis hat die Eigenschaft, in dünner Schicht an der Luft ausgebreitet rasch auszutrocknen und einen festen, amorphen, zusammenhängenden Ueberzug zurück zu lassen, welcher sehr geeignet ist, die Oberflächen zweier zusammengelegter fester Körper mit einander zu verbinden. In den letzten Jahren hat die Chirurgie diese Eigenschaft des Kaliwasserglases benutzt, um mittelst desselben die zum Zusammenhalten der Brüche dienenden Binden zu befestigen, wozu man bisher Stärkekleister, Dextrin oder Gyps angewendet hat. Diese nützliche Anwendung des Wasserglases wurde zuerst von Michel in Cavaillon vorgeschlagen, indem Derselbe im Februar 1865 der *Société médicale de Vaucluse* eine darauf bezügliche Abhandlung überreichte; einige Monate später brachten aber auch die Professoren Such in Wien und Angelo Minich in Venedig, ohne die Arbeit Michel's zu kennen, Wasserglas-Bandagen in Anwendung. Diese Bandagen sind nach Versuchen von Gaye und Espagne

1) W. C. Röntgen, Dingl. Journ. CCXII p. 136; Württemberg. Gewerbeblatt 1874 p. 332; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 328.

2) Hannov. Wochenblatt für Handel und Gewerbe 1874 p. 208; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1246.

3) J. Regnauld, Journ. de pharm. et de chim. (4) XXXIX p. 273; Polyt. Centralbl. 1874 p. 713.

leichter als die bisher angewendeten Bandagen und besonders als die Gyps-Bandagen und widerstehen besser einer Verbiegung durch Drücken oder Ziehen; ausserdem sind sie wohlfeil, leicht anzulegen und geben einen schönen und regelrechten Verband; sie trocknen und erhärten nicht so schnell, als die Gyps-Bandagen, aber schneller, als die Stärke- und Dextrin-Bandagen.

Die Anwendung des Wasserglases für den in Rede stehenden Zweck hat sich in Paris verallgemeinert, und nach und nach haben die meisten dortigen Chirurgen dasselbe statt des Dextrins adoptirt. Dies kann man daraus schliessen, dass die Menge von Kaliwasserglas, welche die Centralapotheke in Paris an die dortigen Lazarethe zu liefern hatte, von 10 Kilo im Jahre 1865 auf 2223 Kilo im Jahre 1873 gestiegen, die Menge des von der Centralapotheke an die Lazarethe gelieferten Dextrins dagegen von 402 Kilo im Jahre 1865 auf 55 Kilo im Jahre 1873 gesunken ist.

Die in den französischen Apotheken gebräuchliche, für chirurgische Zwecke bestimmte Lösung von kieselsaurem Kali ist farblos und dicklich und soll am Baumé'schen Aräometer 33° zeigen, entsprechend 1,283 spec. Gewicht. Gaye und Espagne haben gefunden, dass das aus Fabriken bezogene kieselsaure Kali im Allgemeinen vor demjenigen, welches sie selbst nach den in den chemischen Handbüchern gegebenen Vorschriften anfertigen liessen, den Vorzug verdient, und dem Verf. gelang es auch nicht, im Kleinen ein für chirurgische Zwecke brauchbares Wasserglas darzustellen. Nach den Mittheilungen, welche der Vorstand einer bedeutenden Fabrik von kieselsauren Alkalien, Hr. Boissi, ihm gemacht hat, ist dies jedoch erklärlich. Boissi erzielt durch Anwendung geeigneter Mengenverhältnisse der Materialien und ein besonderes Verfahren der Lösung des kieselsauren Kalis regelmässig ein Produkt, dessen Klebvermögen die Chirurgen vollständig befriedigt. Nach den von Boissi und Barthelet dem Verf. gemachten Angaben darf die Dichtigkeit der Lösung von reinem kieselsauren Kali 33° B. (= 1,283 spec. Gewicht) nicht überschreiten; wenn die Dichtigkeit derselben 35° B. (= 1,306 spec. Gewicht) beträgt, so ist sie so zähe, dass sie bei einer Temperatur unterhalb 20° C. nicht mehr fliesst und im Winter nicht angewendet werden kann. Die Fabriken liefern zwar Lösungen von kieselsaurem Kali von 35° und selbst von 40° B., welche nicht diese Eigenschaft haben, aber bei denselben rührt die grössere Dichtigkeit davon her, dass man beim Concentriren der Lösung des kieselsauren Kalis eine mehr oder weniger beträchtliche Menge von Natronlauge zugesetzt hat. Dieser Zusatz verringert den Verkaufspreis des Produktes, vermehrt aber in nachtheiliger Weise die Kausticität und schwächt das Klebvermögen desselben, welches für seine Anwendung in der Chirurgie die Haupteigenschaft ist. Man darf hiernach annehmen, dass Lösungen von kieselsaurem Kali, welche die Stärke von 35 bis 40° B. haben, sofern sie bei Temperaturen unterhalb 20° flüssig und fliessend bleiben, mit kaustischem oder kieselsaurem Natron versetzt sind. Die negative Wirkung des kieselsauren Natrons auf das Klebvermögen des kieselsauren Kalis erklärt die misslungenen Versuche und die Klagen der Chirurgen, denen man bisweilen angebliches Kaliwasserglas von 40 und selbst 45° B. liefert, welches aber mit einer enormen Menge von

kieselsaurem Natron, die einem werthlosen Gemenge das Ansehen einer klebstoffreichen Flüssigkeit giebt, verfälscht ist.

Zur Bestimmung der Güte des für chirurgische Zwecke bestimmten Wasserglases ist hiernach die Bestimmung der Dichtigkeit desselben durchaus nicht hinreichend; aber wenn die Dichtigkeit eine gewisse Grenze überschreitet, so hat man darin eine Anzeige, dass das Wasserglas verfälscht ist. Um es auf einen Natrongehalt zu untersuchen, kann man das von Personne[1]) beschriebene Verfahren, welches sich leicht und rasch ausführen lässt, anwenden; dieses Verfahren beruht darauf, dass das zweifach-weinsaure Kali in wasserhaltigem Weingeist fast ganz unlöslich, das entsprechende Natronsalz darin aber erheblich löslich ist. Der Verf. empfiehlt aber, das Wasserglas zugleich auf folgende Art, die in der Centralapotheke zu Paris schon seit langer Zeit in Anwendung ist, zu prüfen. Man taucht eine Verbandbinde von 50 Centim. Länge in das Wasserglas und drückt sie darauf zwischen den Fingern schwach aus, so dass sie mit dem Wasserglas imprägnirt bleibt. Man wickelt sie dann um einen hölzernen Cylinder von circa 3 Centim. Durchmesser, so dass die Windungen über einander zu liegen kommen, und legt den so umwickelten Cylinder in einen Raum von gemässigter Temperatur. Man sieht nun nach, wie lange es dauert, bis das in der Binde enthaltene Wasserglas vollkommen ausgetrocknet und fest wird, und wenn dies geschehen ist, reisst man die Windungen der Binde wieder von dem Cylinder ab, um nach dem Widerstande, welchen man dabei erfährt, das Klebvermögen des Wasserglases abzuschätzen. In Fällen, wo eine grössere Genauigkeit nöthig wäre, könnte man die Dauer des Festwerdens des zu untersuchenden Wasserglases und einer Lösung von reinem kieselsauren Kali in einem constant auf der Temperatur von 38° erhaltenen Raume vergleichsweise bestimmen, und das relative Klebvermögen würde man finden, indem man zwei Binden, von denen die eine mit dem zu prüfenden Wasserglase, die andere mit derselben Menge der Lösung von reinem kieselsauren Kali imprägnirt wäre, mit einer gleich grossen Fläche an einer ebenen Holzfläche festklebte und die zum Abreissen der beiden Binden erforderlichen Gewichte bestimmte. Ein geringerer Gehalt des kieselsauren Kalis an kieselsaurem Natron modificirt das Klebvermögen des ersteren wenig und wirkt folglich nicht nachtheilig. Sobald aber das Mengenverhältniss des kieselsauren Natrons zum kieselsauren Kali in einem Wasserglase 1 : 15 erreicht, ist das Klebvermögen desselben gründlich modificirt, und es nimmt rasch ab, wenn die Menge des kieselsauren Natrons noch grösser wird.

Das Klebvermögen des reinen, d. h. nur Spuren von fremden Salzen enthaltenden Kaliwasserglases hängt ab von dem Reichthum des zur Bereitung desselben benutzten kieselsauren Kalis an Kieselsäure und von seiner Concentration. Boissi und Barthelet haben gefunden, dass man ein in diesen beiden Beziehungen den für die Anwendung in der Chirurgie zu stellenden Anforderungen entsprechendes Wasserglas um so leichter erzielt, je weniger alkalisch das feste kieselsaure Kali ist, aus welchem, indem man

1) Personne, Journ. de pharm. et de chim. (4) XIII p. 122.

es mit Wasser behandelt, das Wasserglas dargestellt wird. Sie bestätigen, dass, wenn man im Kleinen, mit den in den Laboratorien gebräuchlichen Vorrichtungen zum Erhitzen und unter Anwendung der in den chemischen Handbüchern angegebenen Mengenverhältnisse der Materialien operirt, man ein Produkt erhält, welches zu alkalisch ist und eine wirklich kaustische Lösung giebt. Boissi und Barthelet sind nach zahlreichen, im Grossen angestellten Versuchen dabei stehen geblieben, dass sie ein Glas fabriciren, welches nur 30 Proc. Kali enthält. Dieses Glas wird erhalten durch Einwirkung von 68 Theilen feinem und trockenem weissen Sand von Fontainebleau auf 38 Th. gereinigtes kohlensaures Kali, welches 78 alkalimetrische Grade zeigt.

Der Sandstrahlprocess von B. C. Tilghman (in Philadelphia), über welchen bereits der vorige Jahresbericht[1]) ein Referat brachte, wurde in anziehender Weise von E. Hartig[2]) (in Dresden) geschildert, so wie er auf der Wiener Weltausstellung von 1873 producirt war. Wie allgemein bekannt, kommt bei diesem Process die mechanische Wirkung eines Stromes von Dampf und Sand oder Luft und Sand gegen harte Substanzen[3]) in Benutzung, eine Wirkung, welche durch aufgelegte und nach Bedarf ausgeschnittene Lamellen von vulcanisirtem Kautschuk oder Papier, Wachs oder dergleichen (Patronen) theilweise abgehalten werden kann. Unter den ausgestellten Proben erwiesen sich besonders die bunt überfangenen Glastafeln von schöner Wirkung, bei denen die farbige Schicht innerhalb gewisser durch ein Ornament vorgeschriebener Grenzen mittelst des Sandstrahles entfernt worden war; durch Aufeinanderlegen zweier verschiedenfarbig überfangenen jedoch nach entsprechenden Zeichnungen „abgeblasener" Glastafeln war es gelungen, drei Farbentöne im durchfallenden Licht zur Geltung zu bringen. Die Conturen der so hergestellten Ornamente waren von bemerkenswerther Sauberkeit.

Von den beiden ausgestellten Tilghman'schen Apparaten war am häufigsten der kleinere in Thätigkeit, von dessen Einrichtung die hier beigefügte Skizze (Fig. 60) eine Vorstellung giebt. Es wird hier ein Dampfstrahlgebläse zur Erzeugung des Luft- und Sandstrahles benutzt. Der Dampf (von etwa drei Atmosphären Spannung) trat durch das Rohr *a* ein und gelangte bei *b* durch ein conisches Mundstück zum Ausfluss; hierdurch wurde in dem Rohr *c* ein stetiger Luftstrom erzeugt, der weiter auch in dem Rohr *d* einen solchen veranlasste; die angesaugte Luft trat bei *e* durch ein trompetenförmig erweitertes Mundstück ein, neben welchem aus dem Vorrathskasten *f* ein schwacher Sandstrahl sich nach unten ergoss; die Abstellung

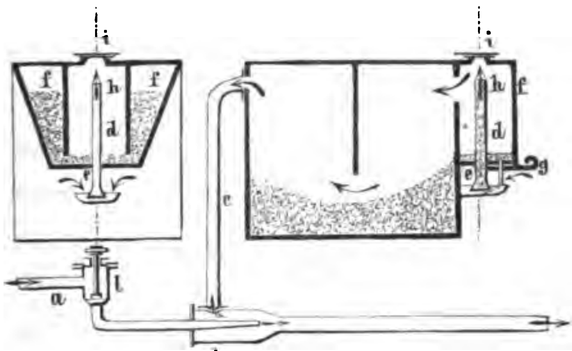
1) Jahresbericht 1873 p. 471.

2) Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. Braunschweig 1874. Bd. II p. 144 (Gruppe XIII. Section II. a. Werkzeugmaschinen).

3) Die ersten ausführlichen Beobachtungen über die mechanischen Wirkungen eines mit Sand beladenen Windstromes sammelte der amerikanische Naturforscher William P. Blake am Pas San Bernardino in Californien, worüber derselbe in der Abhandlung: „On the grooving and polishing of hard Rocks and Minerals by dry sand" im Jahrg. 1855 (S. 178) des American Journal of Science and arts berichtete, vergl. auch des Genannten Report of a geological Reconnaissance in California, New-York 1858, p. 91.

desselben konnte durch den Schieber g erfolgen. Der Sand fiel auf eine flache metallene Schale, um hier augenblicklich wieder zu verschwinden. Der so erzeugte Luft- und Sandstrahl gelangte innerhalb einer Abtheilung dieses Kastens bei h zum Ausfluss und konnte bei i gegen das hier aufgelegte Arbeitsstück seine Wirkung ausüben; der Sand konnte sich hierauf (in Folge der im Kasten k bewirkten Querschnittserweiterung) von der Luft trennen und sammelte sich auf dem Boden dieses Kastens. Zur Absperrung des Dampfes diente ein bei l angeordnetes Ventil. Es genügte eine Zeit von 5 bis 10 Secunden, um mittelst dieses Apparates eine Glasfläche vollständig matt zu blasen. Zur Entfernung einer farbigen durch Ueberfangen hergestellten Glasschicht sind je nach der Dicke 4 bis 20 Minuten erforderlich.

Fig. 60.



Bemerkenswerth ist die Erscheinung, dass zwar ein zartes baumwollenes Spitzengewebe dem Sandstrahl genügenden Widerstand leistet, um als schützende Decke benutzt werden zu können, dass dagegen metallene Patronen von geringer Dicke, da sie sich unter der Wirkung des Sandstrahls aufrollen, unbrauchbar sind. Gusseiserne Patronen von 5 Millim. Dicke werden nach hundertmaliger Benutzung auf eine Dicke von 1,6 Millim. gebracht, während gleichzeitig in Marmor eine Vertiefung von 100,5 = 500 Millim. hergestellt wird. Schmiedeeiserne Patronen zeigen eine ungefähr viermal so grosse Widerstandsfähigkeit als gusseiserne. Bei vulcanisirtem Kautschuk ist die Abnutzung kaum merklich. Setzt man voraus, dass die Härte verschiedener Materialien dem unter gleichen Verhältnissen (durch einen Sandstrahl von derselben Stärke) abgearbeiteten Volumen umgekehrt proportional ist, so ergiebt sich aus den Angaben Tilghman's, dass die Härte des weichen Sandsteines zu der des Marmors und Granites sich wie 1 : 2,5 : 6,7 verhält.

Von überraschender Wirkung waren die von Tilghman ausgestellten, mittelst seines Sandstrahlprocesses bewirkten Uebertragungen von Kupferstichen, Holzstichen und Photographien auf Glastafeln; als Patrone hatte

hier eine mit Chromsalz getränkte Leimschicht gedient, welche unter einem photographischen Negativ, einem Kupferstich oder dergleichen belichtet und hierauf mit warmem Wasser abgewaschen worden war. Indem hierbei die Leimschicht in dem Maasse dünner wird, als die Schattirung der Zeichnung dunkler ist, entsteht die Möglichkeit, dass der Sandstrahl an den verschiedenen Stellen der Glastafel mit verschiedener Intensität einwirkt und auch eine den Halbtönen des Bildes entsprechende schwächere Mattirung des Glases erreicht werden kann. — Leitet man den Sandstrom auf einen Harzkuchen, auf welchen vorher ein Bild mittelst des photographischen Verfahrens in Gelatine hergestellt oder mit Oelfarbe oder Gummi aufgemalt wurde, so kann man die nackten Theile der Fläche bis zu beliebiger Tiefe niederarbeiten. Die erhaben bleibenden Partien sind an der Basis dicker als auf der Oberseite, frei von Unterscheidungen, daher sehr standfähig und leicht abzuformen; die Herstellung von Druckplatten durch galvanische Abformung der so erzeugten Fläche würde hiernach ausführbar erscheinen. Eine ausführliche Schilderung des Tilghman'schen Apparates liefert auch J. Zeman[1]). Bemerkungen über diesen Apparat publicirte Reynolds[2]).

---

1) J. Zeman, Dingl. Journ. CCXII p. 14 (vergl. auch Zeitschrift der österreich. Ingenieur- u. Architecten-Vereins 1874 p. 13).
2) Reynolds, Verhandl. zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen 1874 p. 26; Chem. Centralbl. 1874 p. 218.

B. *Keramik.*

E. Reichardt[1]) (in Jena) analysirte drei Proben Porphyr und Kaolin, die er durch H. Reichardt in Dessau erhalten hatte: 1. Porphyr, 2. denselben in weiter fortgeschrittener Zersetzung, 3. Kaolin aus gleicher Lagerstätte. Der Ursprung der Proben datirt von Muldenstein, zwischen Bitterfeld und Jessnitz an der Mulde gelegen. In der nächsten Umgebung finden sich grosse Lager von Thon und Braunkohle. Porphyrfelsen brechen hier und da durch und zeigen dann wiederholt, am Abgange, Lagerstätten von Kaolin, wenn auch nicht in grosser Mächtigkeit. Die äussere Beschaffenheit der Proben war folgende: 1. *Porphyr*. Festes Gestein, von grauweisser Farbe, auf einzelnen Bruchflächen fast weiss mit rostfarbenen Flächen nach dem Innern zu, wie diese Erscheinung so häufig der Phorphyr im Zustande angehender Verwitterung zeigt. Um Stücke abzubringen, musste der Hammer gebraucht werden, so dass immerhin noch ein starker Zusammenhalt vorlag. 2. *Erstes Produkt der Verwitterung*. Weissliches Gestein, sehr leicht zu zerbröckeln, von sandigem Gefühle. 3. *Kaolin, weiteres Produkt der Verwitterung*. Weisser, etwas körniger Thon, zusammenhängend, jedoch sehr leicht zu zerdrücken und in feines Pulver übergehend.

Als erste Untersuchung kann die mechanische Zerkleinerung hingestellt werden, obgleich diese bei dem noch vorhandenen Gesteine etwas willkürlich ist, da sie hier von der zum Zerreiben angewendeten Arbeit abhängt. In dem Schlämmapparate von Nübel wurden bei trockner Substanz folgende Resultate erhalten:

	1.		2.		3.	
I. Grober Sand	33,95	78,05	22,56	72,11	2,48	49,42
II. Feiner Sand	36,20		37,40		28,52	
III. Feinster Sand	7,90		12,15		18,42	
IV. Thon	9,27	21,95	12,26	27,89	20,51	50,58
V. Feiner Thon	7,46		8,55		17,69	
VI. Feinste schwebende Theile	5,22		7,08		12,38	

Immerhin lassen 2 und 3 den Fortschritt auch in mechanischer Beziehung deutlich wahrnehmen und überwiegen bei 3 die feinen thonigen Theile, während

1) E. Reichardt, Archiv der Pharm. 1874 (3) V p. 310; Chem. Centralbl. 1874 p. 694.

1 und 2 noch das umgekehrte Verhältniss zeigen. Die chemische Untersuchung wurde sofort durch Aufschliessen bewerkstelligt und hierbei folgende Zusammensetzung gefunden:

	1.	2.	3.
Kieselsäure	77,48	75,73	76,48
Thonerde	17,10	21,92	21,58
Eisenoxyd	2,83	0,98	0,97
Manganoxydul	0,84	0,18	0,17
Kalk	0,38	0,27	0,25
Magnesia	0,10	0,10	0,07
Kali	1,03	0,55	0,16
Natron	0,13	0,08	0,01
Phosphorsäure	Spur	—	—
	99,89	99,81	99,69

Die vorschreitende Verwitterung tritt hier sehr klar hervor. Kieselsäure verändert sich im Ganzen wenig, Thonerde steigt in den Verwitterungsprodukten; das Eisenoxyd, schon in dem angegriffenen Gesteine durch Farbe bemerkbar, ist grösstentheils entfernt, weggeschwemmt, ebenso das Mangan. Kalk und Magnesia sind im Ganzen nur in geringer Menge zugegen, aber auch hier ist die Abnahme deutlich zu sehen. Am schärfsten tritt jedoch der Verlust an Alkalien hervor. Der Kaolin hat nur noch den 6. Theil an Kali und den 10. Th. an Natron, gegenüber dem Porphyr. Um wenigstens annähernd kennen zu lernen, wie weit die Löslichkeitsverhältnisse durch den Verwitterungsprocess geändert seien, wurde von jeder Probe ein Theil mit concentrirter Salzsäure 5 Minuten lang gekocht und sodann der Rückstand bestimmt. In Lösung waren gekommen bei A. Porphyr = 1,08 Proc., B. erstes Verwitterungsprodukt = 1,46 Proc. Kaolin = 1,86 Proc. C. Wenn diese Zahlen auch eine geringe Steigerung, nach dem Kaolin zu, ergeben, so ist doch die Angreifbarkeit überhaupt äusserst gering. Sämmtliche 3 Lösungen wurden durch Verdunsten zur Trockne u. s. w. auf lösliche Kieselsäure geprüft, aber mit negativem Resultate. Die Kieselsäure befand sich demnach im Porphyr, wie Kaolin eng mit der Thonerde verbunden, so schwer löslich, dass Säuren nichts davon abscheiden konnten. Das Eisenoxyd war schon in dem vorliegenden angegriffenen, oder in Verwitterung befindlichen, Porphyr frei, wenigstens trat es besonders bemerkbar durch die Rostfarbe hervor und scheint, wie schon angedeutet, durch weitere Zersetzung gänzlich isolirt und weggeschwemmt worden zu sein. Sehr wahrscheinlich wurden die kleinen Mengen der alkalischen Erden und Alkalien als Silicate entfernt, allein die noch vorhandene Kieselsäure war nach obigem Versuche durch Säure nicht zu trennen, so dass die Verwitterung bei ihrem langsamen, aber ununterbrochenen Gange noch stärker eingreift und ein Resultat erzielt, was mit künstlicher Hülfe augenblicklich nicht erreichbar scheint. Als Beispiel des Erfolges und Verlaufes der Verwitterung kann das obige sehr gut dienen. Bis jetzt wird der rohe Kaolin direct zur Fabrikation von Chamottesteinen verwendet, für die Zwecke der Porcellanfabrikation würde noch Schlämmen nöthig sein, d. h. Beseitigung der sandigen Theile.

Ueber ein neues Kaolinvorkommen bei Göppersdorf in Schlesien berichtet Carl Bischof[1]) in Wiesbaden. Die Fundstätte dieses Kaolins befindet sich auf dem Rittergute Göppersdorf, nordwestlich von Rummelsburg, in einer Entfernung von $^1/_4$ Meile von der Haltestelle Steinkirche der Breslau-Mittelwalder Eisenbahn. In südlicher Richtung grenzt das Thonlager unmittelbar an Granit, der sehr feinkörnig und fest ist und eine plattenförmige Lagerung zeigt. Der Flächenraum, auf welchem das Vorkommen bis jetzt nachgewiesen wurde, beträgt ca. 25 Meter-Morgen. Das Lager ist von einer $^1/_2$ bis 2 Fuss starken, thonigen, fruchtbaren Ackererde bedeckt. Die Mächtigkeit wurde noch nicht genau festgestellt, ist aber bedeutend, da bei stattgefundenen Bohrversuchen bis zur Tiefe von 50 Fuss das Thonlager noch nicht durchstossen war. Ein aus ca. 5 Pfund des Materials dargestelltes Durchschnittspulver geschlämmt, gehen 42,6 Proc. Thon über, welcher sehr zart, graulich weiss und fast glimmerfrei ist, und es bleibt ein Rückstand von 57,4 Proc. eines hellgrauen, sehr reichlich funkelnden, meist feinen Staubsandes. Eine Probe des Durchschnittspulvers bis zur controlirten Platin-Schmelzhitze erhitzt, ist unter völliger Erhaltung der Form aussen nicht glänzend (es zeigen sich nur glänzende Pünktchen) und innen körnig mit glänzenden Punkten; ist weiss und fast fleckenlos. Eben so heftig den geschlämmten Thon geglüht, bleibt die Form vollkommen erhalten, aussen nicht irgendwie glänzend und innen dicht porcellanartig; ist weiss mit einem Stich ins Graue. In 100 Theilen des bei 110° getrockneten Materials wurden gefunden:

	1) Rohkaolin.		2) Derselbe geschlämmt.	
Thonerde	21,35		37,67	
Kieselsäure, chemisch gebunden	20,44	69,44	36,46	47,36
„ als Sand	49,00		10,90	
Magnesia	sehr wenig		sehr wenig	
Kalk	0,23		0,17	
Eisenoxyd	0,61		0,67	
Kali	0,84		0,91	
Natron	0,68		0,68	
Glühverlust	7,08		12,82	
	100,23		100,28	

Die berechnete chemische Zusammensetzung giebt:

1) 6,54 (Al_2O_3, 3,72 SiO_3) + RO   2) 11,38 (Al_2O_3, 1,44 SiS_3) + RO

und Feuerfestigkeits-Quotient

= 1,76   = 7,90

Der in Rede stehende weisse, abfärbende und schon dem äusseren Habitus nach sich als Rohkaolin erweisende Thon ist gemäss seiner chemischen Zusammensetzung den eigentlichen Kaolinen primärer Lagerstätte und pyrometrisch den bestbekannten darunter gleich zu setzen. Derselbe ist

1) C. Bischof, Deutsche Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1874 Nr. 19; Dingl. Journ. CCXIII p. 60; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1114; Chem. Centralbl. 1874 p. 553.

charakterisirt durch den hervorragenden Thonerdegehalt des Schlämmproduktes. Er enthält im Ganzen wenig Flussmittel und zeichnet sich durch einen verhältnissmässig unbedeutenden Eisengehalt aus. Unter den bekannten Kaolinen übertrifft er den von Pilsen und sehr bedeutend den von Halle und den aus Algier, welches Resultat die berechneten bezüglichen Feuerfestigkeits-Quotienten ganz evident nachweisen. Vergleicht man die gefundenen Feuerfestigkeits-Quotienten für den Rohkaolin im Gegensatz zu dem geschlämmten Kaolin, so macht sich zu Ungunsten des ersteren ein weit bedeutenderer Abstand geltend, als die pyrometrischen Bestimmungen ergeben. Diese Differenz erklärt sich einfach aus dem sehr beträchtlichen Gehalt des Rohmaterials an körnigem Sand. Damit diese Sandmenge zur vollen Wirkung gelange, wäre es erforderlich, den Sand vorher auf das allerfeinste zu zerreiben, und käme alsdann eine länger andauernde völlige Prüfungshitze hinzu, so würden das pyrometrische und das analytische Resultat übereinstimmen, d. h. die Beobachtung im Feuer fiele stricte zusammen mit dem berechneten Feuerfestigkeits-Quotienten. Umgekehrt zeigt die Analyse recht evident die ausserordentliche pyrometrische Verbesserung durch das Schlämmen in der damit erzielten sehr grossen Vermehrung der Thonerdemenge, während die Menge der Flussmittel fast völlig constant geblieben ist. Während in dem Rohkaolin 6,54 Th. Thonerde, kommen in dem geschlämmten Material 11,38 Th. Thonerde auf 1 Th. Flussmittel, und andererseits kommen auf gleichviel Flussmittel dort 24,33 Th. und hier nur 16,39 Th. Kieselsäure.

C. Bischof[1]) schildert die feuerfesten Thone und feuerfesten Steine auf der Wiener Weltausstellung von 1873.

H. Seger[2]) führte eine Untersuchung des Thones von Neuhof bei Stralsund aus. Dieser Thon bot dem Verf. insofern ein besonderes Interesse dar, als derselbe früher[3]) daraus gefertigte Produkte untersucht hatte, welche nach dem Brande eine bis in eine gewisse Tiefe reichende, intensiv rothe Oberflächenfärbung besassen, während das Innere oder während des Brennens bedeckt gewesene Stellen schön gelb gefärbt waren, und es ihm bei dieser Gelegenheit gelungen war, den Nachweis zu liefern, dass diese Farbenveränderung hervorgerufen wird durch eine Bindung des vorhandenen Kalkes durch Schwefelsäure, so dass der Kalk verhindert wird, in eine Silicatbildung einzutreten, und so eine Modificirung der rothfärbenden Kraft des Eisenoxyds in Gelb herbeizuführen. Es handelte sich nun darum, festzustellen, einerseits, aus welchen Materialien, dem Thon oder dem verwendeten Brennmaterial, der zur Schwefelsäurebildung dienende Schwefel herstammt, andererseits, ob bei Verwendung der einen oder der anderen, äusserlich durch ihre Farbe unterscheidbaren Thonsorten mehr oder weniger Veranlassung zu der besprochenen Verfärbung, welche bei der Herstellung von gelben Verblendsteinen unter allen Umständen vermieden werden muss, gegeben ist.

---

1) C. Bischof, Dingl. Journ. CCXI p. 105—128.

2) H. Seger, Deutsche Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1874 Nr. 21; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1152.

3) Jahresbericht 1873 p. 500.

Der Untersuchung wurden drei Proben unterworfen:

I. Ein blaugrau gefärbter, nicht sehr fetter, jedoch fein anzufühlender Thon, die untersten Schichten des Lagers ausmachend.

II. Ein gelbbraun gefärbter Thon, in Schichten und Nestern in dem vorigen eingelagert.

III. Ein gelbbrauner Thon, die oberen Schichten des Lagers bildend und mit Sand überdeckt.

Die Schlämmanalyse der drei Proben ergab folgende Zahlen:

	I. Proc.	II. Proc.	III. Proc.
Grober Sand (über 0,2 Millim. Korngrösse)	0,3	0,7	1,7
Feiner Sand (von 0,2 bis 0,04 Millim. Korngrösse)	10,3	15,2	13,1
Staubsand (von 0,04 bis 0,02 Millim. Korngrösse)	19,0	12,9	15,2
Schluff (von 0,02 bis 0,01 Millim. Korngrösse)	9,6	9,3	6,8
Thonsubstanz (unter 0,01 Millim. Korngrösse)	60,8	62,9	62,2

Das Bindevermögen ist bei allen drei Proben 3—4.

Der abgesiebte grobe Sand liess unter der Lupe keine Kalk- oder Mergelkörner erkennen, sondern bestand meist aus Quarzkörnern.

Die chemische Analyse ergab folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
Kieselsäure	52,91 Proc.	53,55 Proc.	55,02 Proc.
Thonerde	12,04 „	11,29 „	13,90 „
Eisenoxyd	2,91 „	4,50 „	4,53 „
Kalk	12,69 „	12,13 „	10,95 „
Magnesia	2,79 „	2,51 „	1,76 „
Zweifach-Schwefeleisen	0,63 „	— „	— „
Kohlensäure	9,99 „	9,97 „	8,64 „
Schwefelsäure	0,11 „	0,47 „	0,41 „
Chemisch geb. Wasser	2,97 „	2,87 „	3,31 „
Alkalien als Rest	2,96 „	2,71 „	1,48 „

Diese Zahlen zeigen nur geringe Abweichungen. Doch lässt sich erkennen, dass das Schwefeleisen, welchem die unteren Schichten vermuthlich ihre blaugraue Färbung verdanken, durch Oxydation in den oberen Schichten verschwunden ist, und dafür hier ein grösserer Gehalt an Schwefelsäure auftritt. Ferner ist nach oben zu, wenn auch nur in geringem Maasse, eine Abnahme des kohlensauren Kalkes zu bemerken.

Alle drei untersuchten Thone nehmen, bei einer niedrigen Temperatur gebrannt, eine hellrothe Farbe an, die bei höherer Temperatur durch Weiss in ein schönes Gelb übergeht und beim starken Sintern grüne Klinker liefert. Es handelte sich nun darum, festzustellen, ob sie bei der Einwirkung der Hitze abweichende Erscheinungen darbieten würden. Zu diesem Zwecke wurden von jedem der Thone quadratische Prismen von ca. 2 Centim. Dicke und 5 Centim. Länge geformt, und nach dem Trocknen die Flächen der-

selben abgeschliffen, damit etwaige Auswitterungen von der Oberfläche entfernt würden. Von diesen Proben wurde je eine von den Thonen I, II und III in der Mitte einer kreisrunden verschlossenen Chamottekapsel so aufgestellt, dass die Proben annähernd gleich weit von der Wandung entfernt standen, also alle gleiche Hitze durch Strahlung erhielten. Diese Kapsel wurde in einem eigens für derartige Brennversuche construirten Ofen so aufgestellt, dass sie allseitig und gleichmässig von einer Glasflamme umspült wurde. In dieser Weise wurden immer je drei Proben zusammen gebrannt, und zwar drei bei dunkler Rothgluth, drei andere bei heller Rothgluth und schliesslich drei bei der höchsten, mit dem Apparat erreichbaren Hitze. Die beabsichtigte Temperatur wurde etwa $1^1/_2$ Stunde lang unterhalten.

Das Resultat dieser Brennversuche war nun folgendes:

Bei dunkler Rothgluth zeigten sich sämmtliche Proben blassroth gefärbt, stark saugend, I etwas hellfarbiger (wegen geringeren Eisengehaltes).

Bei heller Rothgluth hatten die Proben eine weissliche Farbe angenommen, und zwar I und II mit einem Stich ins Gelbe, III mit einem Stich ins Rothe.

Bei höherer Temperatur hatten die Proben I und II eine gelbe Farbe mit einem Stich ins Grüne angenommen und waren noch etwas saugend, während III die grasgrüne Farbe der Klinker angenommen hatte, auffallend stärker geschwunden und auf dem Bruche porcellanartig dicht geworden war.

Es geht hieraus hervor, dass der kalkärmste Thon III, entgegen der gewöhnlichen Ansicht, sich als der leichter schmelzbare erwies, während die beiden kalkreicheren Thone I und II nicht allein die gleiche Temperatur ertrugen, ohne bis zu gleicher Dichtheit zusammenzusintern, sondern auch schon bei einer niedrigeren Temperatur die für den Fabrikanten erwünschte helle Farbe annahmen. Dadurch erwächst den unteren, kalkreicheren Thonen für die Fabrikation, soweit es sich um Erzeugnisse handelt, bei welchen die Farbe in Betracht gezogen werden muss, ein unbedingter Vorzug; denn bei gleichen Temperaturdifferenzen, die an verschiedenen Stellen des Brennofens in der Praxis sich immer zeigen werden, würden unter sonst gleichen Verhältnissen die Farbendifferenzen bei dem kalkärmeren Thon III grösser sein, als bei den sich nahezu gleich verhaltenden Thonen I und II, oder, um es anders auszudrücken, das Temperaturintervall, innerhalb dessen die Steine die gewünschte gelbe Farbe erhalten und bewahren, ist bei den kalkreicheren grösser, als bei den kalkärmeren. Die letzteren werden beim Brennen später gelb und zugleich früher grün, als die ersteren.

Was die Aufnahme von Schwefelsäure aus der Feuerluft seitens des im Thon enthaltenen kohlensauren Kalkes während des Schmauchprocesses und die damit zusammenhängende Rothfärbung der Oberfläche betrifft, so liegt in dem chemischen Bestande der Thone keine hinreichende Quelle für die Lieferung von Schwefel zur Bildung von schwefliger Säure, da nur die unteren Partien der Thonablagerung etwas Zweifach-Schwefeleisen enthalten, sondern die Bildung von schwefliger Säure ist vielmehr in der Hauptsache dem verwendeten Brennmaterial zur Last zu legen. Wenn auch der grössere oder geringere Gehalt der Feuerungsgase an schwefliger Säure in Bezug auf die Einwirkung derselben beim Brennen kalkhaltiger Thone nicht zu unterschätzen

ist, so lässt sich doch aus dem Nichthervortreten der Wirkung der schwefligen Säure weder ein Schluss auf deren Abwesenheit ziehen, noch aus einem Hervortreten dieser Wirkung ein Maassstab für deren Quantität gewinnen. Die Praxis hat bereits gelehrt, wie die Einwirkung der schwefligen Säure auf die gelbbrennenden kalkhaltigen Thone zu beseitigen ist. Bei allen continuirlichen Ofensystemen, bei denen man die in der abgehenden Feuerluft enthaltene Wärme, soweit nur irgend möglich ist, auszunutzen strebt, tritt die schädliche Einwirkung der schwefligen Säure auf die Oberflächenfärbung viel deutlicher hervor, als bei discontinuirlichen Oefen, während, wenn die Quantität der schwefligen Säure allein maassgebend wäre, die Wirkung derselben bei den letzteren stärker sein müsste, da man in denselben das doppelte bis dreifache Brennmaterialquantum anwenden muss, um den gleichen Effect zu erzielen. Es muss also bei den continuirlich arbeitenden Oefen noch ein besonderer Grund vorliegen, und dieser besteht darin, dass bei ihnen der schwefligen Säure durch die Wärmeausnutzung bis zum praktisch Möglichen eher Gelegenheit gegeben wird, ihre schädliche Wirkung auszuüben. Die Praxis hat gezeigt, dass die bei den Ringöfen bei kalkhaltigem Material auftretenden Rothfärbungen in gleicher Weise bei Anwendung der Gasfeuerung auftreten; wenn jedoch durch passende Vorrichtungen, wie separate Schmauchfeuerung, Schmauchkanäle, dafür gesorgt ist, dass, bevor die neu in den Ofen gebrachten Objecte mit der Feuerluft in Berührung kommen, sie so weit erwärmt sind, dass auf ihnen keine wässerigen Niederschläge, also auch keine Schwefelverbindungen sich ablagern können, so ist auch keine Wirkung der schwefligen Säure zu bemerken. Wenn eine solche noch stattfinden sollte, was noch zu erweisen bleibt, so äussert sie ihre Wirkung nicht allein auf die für den Zutritt von Gas ins Innere unzugängliche befeuchtete oder, wie der Ziegler es nennt, schwitzende Oberfläche, sondern hat ein grösseres Wirkungsfeld, die poröse Steinmasse, auf welche sich ihre Wirkung vertheilt, weshalb sie weniger intensiv und störend hervortritt.

Th. Schloesing[1]) theilte eine Abhandlung mit über die Constitution der Thone.

C. Bischof[2]) führte eine pyrometrische und analytische Untersuchung[3]) eines gelben und rothen Ziegelthones von Mögeldorf (bei Nürnberg) aus. Es sei auf die Originalabhandlung verwiesen.

V. Teirich[4]) schilderte die Mendheim'schen Brennöfen mit Gasfeuerung[5]). Ein Ereigniss in der Thonwaarenindustrie sei der neuerliche und dieses Mal so zu sagen völlig gelungene Versuch der Einführung der reinen Gasfeuerung. Das Verdienst hierbei gebührt vor Allem dem Civilingenieur Georg Mendheim in Berlin, dann aber auch dem Director der

---

1) Th. Schloesing, Compt rend. LXXVIII p. 1438; Chemic. News 1874 XXX Nr. 775 p. 165; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 832.

2) C. Bischof, Dingl. Journ. CCXI p. 128.

3) Jahresbericht 1871 p. 464; 1872 p. 411; 1873 p. 481.

4) V. Teirich, Bericht über die Thonwaaren. Wien 1873, daraus im Auszuge Dingl. Journ. CCXIV p. 207; Polyt. Centralbl. 1874 p. 978.

5) Jahresbericht 1872 p. 416.

königl. Porcellanmanufactur daselbst, Regierungsrath v. Möller, welcher dem Erfinder dieses Ofensystems beim Neubau der Porcellanfabrik in Charlottenburg Gelegenheit gab, zum ersten Mal eine grossartige Feuerungsanlage von 22 Kammern in luxuriösester Weise auszuführen und seit December 1871 in Betrieb zu setzen. Seither sind 12 solche Oefen an verschiedenen Orten in Betrieb, 6 andere im Bau, und dieses System dient eben sowohl zum Brennen von Porcellan, als auch zum Brennen von Steinzeug, Terracotta und Ziegeln.

Die wesentlichsten Eigenschaften dieser Brennöfen lassen sich wie folgt zusammenfassen. Die Verbrennung der Generatorgase erfolgt kostenfrei mit der den in Abkühlung begriffenen Kammern entnommenen heissen Luft; die heisse Verbrennungsluft wird ausserdem zum Vorwärmen der zunächst gar zu brennenden Ofenkammern völlig ausgenutzt. Allen Ausführungen der Mendheim'schen Oefen sind diese Principien gemeinsam, während die specielle Construktion der Kammern je nach dem vorliegenden Zwecke den grössten Modificationen unterliegt. Eine möglichst gleichförmige Mischung von Gas und Luft, eine gleichmässige Vertheilung der Flamme, resp. Hitze in der ganzen Ofenkammer und die Vermeidung einer unnöthigen Ueberhitzung gewisser Theile des Ofens sind die bei allen Varianten angestrebten Principien des Constructeurs.

In allen jenen Fällen, in denen das zu brennende Fabrikat gegen eine nicht ganz gleichförmige Mischung der Flamme sehr empfindlich ist, wie bei Porcellan-, Steingut- oder bleiglasirtem Geschirr, ist eine centrale Einführung des Gasgemenges erforderlich, die freilich den Nachtheil hat, dass eine gewisse Wärmemenge durch Zusammenführen von Gas und Luft unterhalb der Ofensohle dem Brennprocess entzogen wird, und dass auch die Baukosten der Anlage sich erhöhen. Für Terracotten und Ziegel ist eine solche Vorsicht nicht nothwendig. Hier kann man Gas und Luft an mehreren Punkten in der Kammer frei eintreten lassen; die Bauart derselben wird einfacher, dauerhafter, die Brennstoff-Ersparniss erheblicher. Die angewendeten Gasgeneratoren sind von bekannter Construktion; in ihnen bildet sich aus dem aufgegebenen Brennmaterial unter Zuströmen eines geringeren Luftquantums, als zur völligen Verbrennung nöthig ist, ein Gemenge von Kohlenoxydgas, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen, welches neben dem gebildeten Wasser und dem Stickstoffe der eingeströmten atmosphärischen Luft in zwei Kanälen den Kammern zugeleitet wird, die in grösserer Anzahl und in zwei Reihen angeordnet sind. Die Gasströmungs-Kanäle laufen an den beiden Aussenseiten der doppelten Kammerreihe. Jede Kammer hat ihre besondere, durch ein Ventil absperrbare Gaszuführung und eine Verbindung mit den beiden anstossenden Kammern durch Kanäle in den Trennungswänden, welche ihrerseits durch eiserne Schieber absperrbar sind. Durch ein eisernes Glockenkegelventil steht zudem jede Kammer mit dem Rauchabzugskanale in Verbindung, der zwischen den beiden Kammerreihen liegt und in den Schornstein des Ofensystems mündet.

Soll eine solche Kammerreihe in Betrieb gesetzt werden, so bringt man die Generatoren in Gang und leitet das Gas in eine Ofenkammer, welche vorher mittelst directen Feuers in Rothgluth gebracht ist, oder man zündet

auch das Gas, wenn die Beschaffenheit der zu brennenden Waare dies zulässt, bei seinem Eintritte in eine kalte Kammer direct an. Sobald die Kammer gar gebrannt ist, — was man freilich bei kalter Verbrennungsschicht etwas schwer erreicht —, wird das Gasventil derselben abgeschlossen, und das zu der nächsten Kammer führende geöffnet, welche durch die abziehenden heissen Verbrennungsprodukte aus der ersten bereits stark gewärmt wird. Die Luft, welche nun zur Verbrennung nöthig ist, passirt durch die Oeffnungen in den Kammerscheidewänden, tritt erhitzt an das Gas, entzündet es und erhöht dessen Heizkraft wesentlich. In solcher Weise setzt sich nun ein continuirlicher Brennprocess von Kammer zu Kammer regelmässig fort. Für Ziegel- und Chamottewaaren genügt eine Kammerzahl von 14 bis 16, in zwei Reihen von je sieben bis acht Kammern angeordnet, welche an ihren Enden durch Kanäle verbunden sind.

Wenn bei einem im vollen Gange befindlichen Ofen von 16 Kammern beispielsweise die Kammer 8 durch Einleiten von Gas befeuert wird, so empfängt letzteres die nöthige Verbrennungsluft durch den etwas geöffneten Eingang 5, nachdem diese Luft Kammer 5, 6, 7 passirt und aus denselben Wärme entnommen hat. Die Kammern 9, 10 und 11 werden von den aus 8 abgehenden Verbrennungsprodukten durchstrichen und hierdurch vorgewärmt; Kammer 11 ist dabei von 12 durch Schieber getrennt. Auch die fertig gebrannt stehenden Kammern 1, 2, 3 und 4 haben dann noch eine erhebliche Temperatur. Man lässt Luft durch dieselben streichen, welche nach Belieben zur Erwärmung der Trockenräume in der Fabrik verwendet oder durch einen besonderen kleinen Kanal in die Kammern 13 und 14 geleitet wird. Diese sind mit frischem Einsatz versehen, jede für sich durch Schieber abgeschlossen und mit dem Schornstein in Verbindung gesetzt. Durch den ganz allmälig den frischen Einsatz passirenden, vom Schornstein angesogenen warmen Luftstrom werden nicht nur alle noch feuchten Stücke nachgetrocknet, sondern auch bis zu dem Grade erwärmt, dass die in den Verbrennungsprodukten enthaltenen, aus den erhitzten Waaren entweichenden Wasserdämpfe sich nicht an der Oberfläche der frischen Waare niederschlagen und dieselbe dadurch verunstalten. Es ist selbstverständlich, dass dieses Schmauchverfahren in der Regel nur bei massigen Fabrikaten, wie beispielsweise bei Ziegelwaaren, nicht aber bei Porcellan oder Steingut angewendet wird, die wenig Wasserdämpfe geben, und bei denen die Verbrennungsprodukte bei höherer Temperatur entweichen.

Die Kammergrösse kann ohne sichtlichen Einfluss auf die Gleichförmigkeit des Brandes zwischen 6 und 44 Kubikmetern variiren, ja letztere Dimension noch übersteigen. Nach den Dimensionen und der Sorte der Waare ändert sich die Brenndauer der Kammer. Verblend- und Chamotteziegel brauchen 15 bis 25 Stunden, feine Verblender und Terracotten 25 bis 40 Stunden, je nach der Empfindlichkeit des Materials, Thonröhren 10 bis 12, Porcellan-Verglühbrand circa 4 Stunden, Scharfbrand bei Vollfeuer in demselben Ofensystem 10 Stunden im Durchschnitt.

Gegenüber den alten Porcellanöfen mit Benutzung der abgehenden Hitze für das Verglühen stellt sich die Brennstoffersparniss in Mendheim's Ofen

auf ca. 25 Proc., da bei diesem Systeme Verglüh- und Kapselbrände gesondert gemacht werden müssen. Für leicht brennende Ziegel (vom Normalmaass 250 × 120 × 65 Millim.) genügen ca. 500 Pfd. oberschlesische Steinkohle pro 10,000 Pfd. Waare, ein Brennstoffverbrauch, der sich bei sehr schwer brennenden Materialien und Klinkerbränden auch verdoppeln kann. Bei Thonröhren und Steingut rechnet man 100 bis 160 Pfd. pro Kubikmeter Kammerinhalt, je nach dem zu erzielenden Feuergrade. Es ist zwar einleuchtend, dass die Vorzüge des Ofensystems im vollsten Maasse nur dann hervortreten, wenn dasselbe für continuirlichen Betrieb gebaut ist, und ein solcher darin auch wirklich unterhalten wird; doch schliesst dies keineswegs aus, dass im gegebenen Falle nur ein Complex von 4 bis 5 u. s. w. Kammern für intermittirenden Betrieb in Anwendung kommt. Alle jene Brennmaterialien, welche für Flammenfeuerungen gut verwendbar sind, können auch für Generatorbetrieb verwendet werden. In neuerer Zeit, wo die beispielsweise in Steiermark mit den Leobener Grieskohlen angestellten Versuche deren Verwendbarkeit im Siemens'schen Gasofen gezeigt haben, können diese, dann aber wahrscheinlich auch jüngere Braunkohle, Lignit und Torf zur Gaserzeugung, und dann mit grossem ökonomischen Vortheile verwendet werden. Der Mendheim'sche Ofen hat jedenfalls die grösste Zukunft in der Thonwaaren-Industrie bei Erzeugung feinerer Waaren; zum Brennen für Ziegel, ja vielleicht selbst noch für gewöhnliche Steinzeugröhren brennt er naturgemäss zu theuer und macht daher dem bekannten Ofen von Friedrich Hoffmann in Berlin keine Conkurrenz.

Ueber das Porcellan und einige verwandte Entglasungsprodukte theilt H. Behrens[1]) (Privatdocent in Kiel) die Resultate seiner Untersuchungen mit. In einer Anzahl von Lehrbüchern findet sich die zuerst von Ehrenberg gemachte Angabe[2]), das Porcellan bestehe aus einer geschmolzenen Masse, deren wesentlicher Bestandtheil die dem Kaolin zugesetzten Flussmittel seien, in welcher Masse aus an einander gereihten Kügelchen gebildete und dadurch gegliedert erscheinende, wie ein Filz zusammengehäufte Kaolin-Stäbchen vertheilt und unter dem Mikroskop deutlich zu erkennen seien. Diese Angabe ist nach dem Verf. nicht richtig.

Nach der üblichen Anschauung ist das Porcellan das Produkt einer partiellen Schmelzung; es ist undurchsichtig, weil es ungeschmolzene Kaolinpartikeln in reichlicher Menge enthält, deren Aggregate durch die glasartig geschmolzenen Flussmittel durchscheinend gemacht sind, wie mit Firniss getränktes Papier; es würde durchsichtig sein, wenn es einer zur Schmelzung des Kaolins genügenden Temperatur ausgesetzt gewesen wäre. Dem gemäss wird die von Oschatz und Wächter[3]) aufgestellte Behauptung: das Porcellan sei ein Glas, aus dem sich Krystalle abgeschieden haben, mit einem

---

1) H. Behrens, Poggend. Annal. CL p. 386; Dingl. Journ. CCXI p. 486; Polyt. Centralbl. 1874 p. 308; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 12 p. 567; Chem. Centralbl. 1874 p. 84; American Chemist 1874 IV Nr. 11 p. 434.

2) Poggend. Annal. XXXIX p. 106.

3) Dingl. Journ. CVI p. 322.

Fragezeichen angeführt. Dennoch ist diese Behauptung richtig. Schon vor längerer Zeit kam G. Rose in Folge seiner Versuche über die Verminderung des specifischen Gewichts, welche das Porcellan im Scharffeuer erleidet, zu der Ansicht, dass das Kaolin nicht unverändert in dem Fluss vertheilt sei, sondern mit dem Feldspath wenigstens theilweise eine chemische Verbindung eingehe [1]). So ist es in der That; in keinem der von dem Verf. untersuchten Porcellanpräparate ist etwas von gegliederten Kaolinstäbchen zu finden, und die Partien, welche sich noch etwa als Kaolin deuten liessen, sind keineswegs blos von Fluss durchtränkt, sondern sie sind vollständig flüssig gewesen. Der einzige Bestandtheil, welcher theilweise festen Aggregatzustand behalten hat, ist der Quarz; — der Verf. sagt: theilweise, denn die Kanten der kleinen Quarzsplitter sind allemal abgerundet, und zudem giebt es Sorten von ächtem, hartem Porcellan, die keinen Quarz erkennen lassen, während ihr mikroskopisches Bild sonst in allen Stücken dem der quarzhaltigen Porcellane gleicht. Die Grundmasse des Porcellans würde im Stande sein, erhebliche Mengen von Kieselsäure aufzunehmen, wenn ihr dieselben unter Bedingungen dargeboten würden, welche der Auflösung förderlich sind; denn die meisten Porcellansorten sind ärmer an Kieselsäure, als der Obsidian, und nach Abzug des ungeschmolzenen Quarzes dürfte dies wohl bei allen der Fall sein. Nun ist zwar der Quarz in der Porcellanmasse in Form sehr kleiner Splitter vertheilt; allein es fehlt die zweite, eben so wesentliche Bedingung für eine rasche Auflösung desselben: die freie Beweglichkeit der Schmelze. Das Porcellan wird nun bis zum beginnenden Erweichen erhitzt; dabei werden die Quarzsplitter abgerundet, mit einer Lage von Silicaten überzogen, die keiner weiteren Aufnahme von Kieselsäure fähig sind, und die Auflösung des Quarzes muss, da diese Masse für eine Diffusion der verschiedenen Silicate nicht hinreichend flüssig wird, alsbald ein Ende nehmen.

Quarzhaltige Porcellanschliffe zeigen um die meisten Quarzsplitter die fragliche Glashülle in Gestalt eines Hofes von geringerem Lichtbrechungsvermögen, als das der Grundmasse; zugleich ersieht man aus der überall nahezu gleichen Breite dieser Höfe und aus der Abwesenheit von Schlieren an denselben, dass keine erhebliche Ortsveränderungen der Quarzsplitter in der halbflüssigen Masse stattgefunden haben. Anders ist es mit dem Kaolin, dessen Partikeln viel kleiner sind, als diejenigen des Quarzes, dessen Auflösbarkeit wahrscheinlich auch durch seinen amorphen Zustand vergrössert ist. Wie Ehrenberg dazu kam, mit ungenügenden Vergrösserungen im Porcellan Stäbchen von Kaolinkügelchen zu sehen, wird durch Betrachtung von Fig. 61 (Partie aus dem Dünnschliff von dem Boden eines Berliner Porcellantiegels bei 1500facher Vergrösserung) erklärlich werden.

Das Porcellan gehört zu den schwierigsten mikroskopischen Objecten, sowohl was die Präparation, als was die mikroskopische Untersuchung der Präparate anlangt. Es muss zu ausserordentlich dünnen Plättchen verschliffen werden, und die Untersuchung der wohl polirten Präparate muss bei der

1) Poggend. Annal. LXVI p. 87.

günstigsten Beleuchtung und mit den stärksten Objectiven, die wir besitzen, ausgeführt werden. Die hier aufzuführenden Resultate sind mit einem ausgezeichnet schönen Immersionssystem Nr. XI von Seibert und Krafft (jetzt E. Gundlach Nachfolger in Charlottenburg) welches bei 3000facher Vergrösserung noch genügende Schärfe und Lichtstärke hat, um die Längsstreifung von *Surirella Gemma* bei stark bedecktem Himmel zu zeigen, gewonnen.

Bei Anwendung dieses Systems zeigte sich auf den ersten Blick, dass von gegliederten Stäbchen nichts vorhanden sei; an ihrer Stelle erschienen winzige farblose Krystallstäbchen (Zirkel's Belonite) mit durchaus glatten Kanten, die in ungeheurer Zahl nach allen Richtungen sich durchkreuzen, so dass selbst die am stärksten entglasten Obsidiane und Pechsteine nichts Aehnliches darbieten. Dazwischen, vielfach so dicht gehäuft, dass sie die spärliche Grundmasse von farblosem Glase ganz verdecken, liegen noch kleinere

Fig. 61.

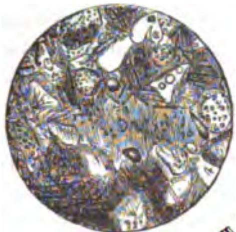


Fig. 62.

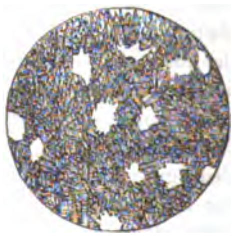




Fig. 63.



Fig. 64.

rundliche Körnchen. Fig. 62 (Partie aus dem Dünnschliff von dem Deckel eines Berliner Porcellantiegels bei 2000facher Vergrösserung) soll eine bildliche Vorstellung von solchem Porcellan geben. Man sieht hier und da lichte Flecke, die weder Belonite noch Körnchen enthalten; möglicherweise haben hier eingeschmolzene Quarzstückchen das Glas durch übergrossen Kieselsäuregehalt krystallisationsunfähig gemacht. Sonst kommen in diesem Porcellanpräparat nur noch kleine Luftbläschen vor. In anderen Porcellanschliffen (von mehreren Porcellantiegeln, von Berliner und Kopenhagener Porcellanschalen verschiedener Wandstärke von 1 bis 4 Millim.) finden sich daneben die schon erwähnten Quarzsplitter. Der Quarz ist in den dünnsten, feuerfestesten Porcellanwaaren, kleinen Tiegeln, in reichlichster Menge enthalten; sein Verhältniss zu den übrigen Gemengtheilen derselben ist aus Fig. 61 zu ersehen, wo die mit *qn* — diese Buchstaben fehlen, auch in der Originalfigur — bezeichneten Partien Quarzsplitter bezeichnen sollen. Es scheint hiernach, als ob der Quarz für diese dünnen, bei möglichst hoher Temperatur gebrannten

Gegenstände gleichsam ein Skelett abgiebt, welches sie vor dem Zusammensinken bewahrt. Vielleicht beruht auch die Eigenschaft der bei hoher Temperatur gebrannten Porcellansorten, raschen Temperaturwechsel gut zu vertragen, weniger auf einem relativ hohen Gehalt an gelöster Kieselsäure, als darauf, dass in ihnen ein gut Theil Glas durch Quarz vertreten ist. Darin hat auch das auffallend magere Ansehen und Anfühlen der Bruchfläche solcher Porcellansorten seinen Grund. Ein Porcellanpräparat ist um so glasreicher, je blanker die Bruchflächen des dazu verschliffenen Scherbens waren. Freilich haben auch die leichtflüssigsten Sorten keinen vollen Glasglanz; das machen die überall hervorstehenden Kryställchen und die Luftlücken, welche in grösster Menge in den glasarmen, quarzreichen Sorten vorkommen, aber auch in den glasreichen Sorten keineswegs selten sind.

Die Quarzstückchen haben einen Durchmesser von 3 bis 40 Mikr.; sie sind stets klar, stark und gleichförmig doppeltbrechend. Die etwa 3 Mikr. breite Glaszone um dieselben zeigt oft ebenfalls Doppelbrechung, ähnlich der des Hyaliths; dieselbe rührt her von Elasticitätsdifferenzen, welche durch eingeschlossene fremde Körper (hier die Quarzstückchen) bedingt sind, wie der Verf. dies früher für den Hyalith nachgewiesen hat. Von den zahlreichen kleinen Einschlüssen des Quarzes ist hier nichts zu finden; statt der Einschlüsse von Silicaten, von Eisenoxyd findet man Glastropfen, und in diese nicht selten eine auffallend grosse Gasblase. Es scheint fast, als ob der Quarz im Scharffeuer so weit erweichte, dass in ihm Bewegungen vor sich gehen können; dafür spricht auch der Umstand, dass man mitunter Stückchen antrifft, in deren Mitte sich eine ziemliche Zahl von Glaströpfchen gesammelt hat, während man dergleichen an den Ecken und Kanten äusserst selten sieht.

Die in jedem Porcellan enthaltenen Luftblasen sind von ziemlich ungleicher Grösse; aber auch die grössten unter ihnen sind noch sehr klein; sie messen zwischen 2 und 60 Mikr. Eben so ungleich ist ihre Form; zum grösseren Theil sind sie sphärisch, ellipsoidisch oder birnförmig; daneben kommen stark eingebuchtete und abgeplattete, man möchte sagen: kantige Formen vor, die man zuerst für stark lichtbrechende Gesteinsfragmente hält und nur durch genauere Vergleichung des Brechungsvermögens mit den übrigen Luftblasen identificirt. Sie haften nicht immer an Quarzstücken, sondern sind nicht selten ringsum nur von Beloniten und Körnern umgeben. Auf der polirten Schliffläche von Porcellan bemerkt man die grösseren Luftblasen schon mit dem blossen Auge als dunkle Pünktchen; sie machen, dass dem Porcellan keine vollkommene Politur gegeben werden kann, und bewirken zum Theil seine weisse Farbe, in viel höherem Maasse, als dies der Quarz thut, dessen Brechungsexponent wenig von dem des Glases abweicht. In der Masse der sogenannten Porcellanknöpfe, die in farblosem, pellucidem Glase wenige scharfkantige Quarzsplitter und gar keine Entglasungsprodukte enthält, wird das milchige Ansehen nur durch eine grosse Zahl von relativ grossen Luftblasen hervorgebracht. Mit blossem Auge oder mit schwachen Vergrösserungen im durchfallenden Lichte betrachtet, erscheinen Präparate von dieser Masse grau, wegen der starken Zerstreuung des durch die Luftblasen gegangenen Lichtes; Präparate von ächtem Porcellan erscheinen unter

gleichen Verhältnissen gelblich bis bräunlich. Schwache Vergrösserungen lassen erkennen, dass die gelbliche Färbung von den dunklen Stellen ausgeht, in welchen starke Vergrösserung Haufen von farblosen Beloniten und Körnchen nachweist. Dass den Beloniten und Körnchen eine schwach gelbliche, an einzelnen Individuen nicht mehr wahrnehmbare Färbung eigen sei, hält der Verf. nicht für wahrscheinlich; er glaubt vielmehr annehmen zu dürfen, dass die fraglichen Körperchen, ganz so, wie die winzigen Körnchen der meisten Milchopale, im durchfallenden Licht mattes Gelb erster Ordnung als Interferenzfarbe geben, und sucht die Ursache davon, dass man von Porcellan nicht, wie von jenen Milchopalen, im auffallenden Licht das complementäre blasse Blau erhält, in einer durch das nie ganz zu beseitigende Eisenoxyd hervorgebrachten gelblichen Tinte des Porcellanglases, welche im durchfallenden Licht von dem gleichzeitig auftretenden Interferenzgelb der entglasten Partien verdeckt wird.

Was endlich die Grösse, die Gestalt und die Anordnung der Belonite und Körnchen anlangt, so ist dieselbe auch an den besten Schliffen und mit den besten Objectiven nur stellenweise und unsicher zu ermitteln. Hier und da unterscheidet man in einigen Präparaten büschelförmige und fächerförmige Aggregate, durch das Gewirr von Beloniten und Körnern hindurch schimmernd; sehr selten kann man beide Enden eines Kryställchens so deutlich sehen, dass man eine Messung versuchen möchte. Es giebt zwei Methoden, das Präparat einer genaueren Untersuchung zugänglich zu machen, die sich gegenseitig ergänzen. Die eine besteht darin, ein wenig gekrümmtes Porcellanstück so zu schleifen, dass in der Mitte des fertigen Präparates nur ein dünnes Blättchen der ganz durchsichtigen Glasur erhalten bleibt, wo man dann an der breiten Randzone dieses durchsichtigen Flecks die Entglasungsprodukte mit aller Bequemlichkeit untersuchen kann. Diese Methode leidet an dem Einwurf, dass die Schmelz- und Entglasungsprodukte der Porcellanmasse in der Nähe der Glasur von dieser verändert sein könnten. Die andere Methode, welche der Verf. demnächst näher zu beschreiben gedenkt, ist von diesem Einwurf frei: sie beruht auf der ungleich starken Einwirkung verdünnter Fluorwasserstoffsäure auf die verschiedenen Formbestandtheile des Porcellans. Lässt man die Säure in gehöriger Verdünnung auf Porcellanschliffe einwirken, so löst sie die krystallinischen Ausscheidungen in der glasigen Grundmasse viel langsamer, als den Quarz und das Glas, wobei sich natürlich Kieselfluorkalium und Kieselfluorcalcium abscheiden, welche durch concentrirte Schwefelsäure zerstört werden müssen. Kleine Reste von Kieselfluormetallen und Sulfaten schaden nicht, weil man das Präparat mit dem nach der erstgenannten Methode gewonnenen vergleichen kann.

Beide Methoden geben übereinstimmende Resultate. Die Belonite haben bis zu 30 Mikr. Länge und alle nahezu dieselbe Dicke (0,4 bis 0,6 Mikr.); sie haben theils abgerundete, theils tief abgestutzte Enden, in welchem Fall sie grosse Aehnlichkeit mit Feldspathmikrolithen haben, wenn man nicht darauf achtet, dass die Feldspathmikrolithen auch der feinkörnigsten Laven und Basalte weit grösser sind, als diese winzigen Kryställchen. Einzelne haben auffälliger Weise gespaltene, gabelförmige Enden, wie man sie an

Hornblendemikrolithen zu sehen gewohnt ist (Fig. 63, Partie aus demselben Porcellan, wie Fig. 62, nach Behandlung mit Fluorwasserstoff), ohne dabei grünliche Färbung zu zeigen. Vielfach bemerkt man parallele Anordnung der Kryställchen, ein Netzwerk von in verschiedenen Richtungen sich kreuzenden Bündeln parallel gelagerter Stäbchen, in dessen Maschen die mehrfach erwähnten, in Fig. 63 fehlenden Körner liegen. Dieselben sind bald kugelig, bald länglich, Uebergänge zu den Beloniten bildend, und kommen sowohl einzeln, als gruppenweise vor (Fig. 64). Ihr Durchmesser ist gleich dem der Belonite (0,4 bis 0,5 Mikr.), und man könnte sie aus diesem Grunde, und weil sie Uebergänge zu den Beloniten aufzuweisen haben, für Quer- und Schrägschnitte von diesen halten, wenn sie nicht in natürlichen entglasten Massen (in einigen Trachyt-Pechsteinen) in überwiegender Menge und im entglasten Flaschenglase ganz ohne Belonite vorkämen. Das Glas von Rheinwein- und Bordeauxflaschen entglast, bis zur Abrundung der Kanten erhitzt, sehr leicht; $1^1/_2$stündiges Glühen in Kreide- oder Kokspulver ist dazu ausreichend; es giebt dann eine sehr harte, porcellanähnliche Masse, in welcher die Eisenoxydfarbe gänzlich verschwunden ist. Mit Schleifen allein ist hier nichts auszurichten, weil die Masse ausserordentliche Neigung zum Zerbröckeln besitzt; behandelt man recht dünne Blättchen mit Flusssäure, bis nur noch ein kleines Stück übrig geblieben ist, so findet man dieses stark durchscheinend, aber nur an den Rändern so dünn, dass die Körnchen deutlich zu unterscheiden sind. Von Beloniten ist keine Spur vorhanden; Alles, was man sieht, sind winzige Körner, zwischen denen vermuthlich Glas gleichförmig vertheilt ist.

Gemeines Fensterglas und weisses Hohlglas sind nicht so leicht zur Entglasung zu bringen. Stücke von Fensterglas waren nach mehr als dreistündigem Glühen in der Mitte viel schwächer entglast, als an der Oberfläche. Es wurde niemals körnige Entglasung erhalten, auch keine Belonite, sondern rhombische Tafeln, welche der Verf. auch im geschmolzenen Trachyt und in einigen Vesuvlaven gefunden hat. Ihre Flächen stehen nahezu senkrecht zur Oberfläche des Glasscherbens und sie sind zu Säulen angeordnet, die sich sehr regelmässig unter schiefen Winkeln schneiden. Dendritische und strahlige Gebilde, die verschiedentlich als Bestandtheile des Reaumur'schen Porcellans angegeben werden, hat Verf. nur an den Rändern entglaster Glasstücke, wo die Entglasung zuerst, und vermuthlich am schnellsten vor sich geht, gesehen. — Belonite erhält man nur aus thonerdereichen Gläsern; besonders zahlreich und schön ausgebildet sind sie in glasreichen Schlacken aus Ziegeleien, von bald mehr bald weniger Körperchen begleitet. Nun entglast, wie schon gesagt, fertiges thonerdereiches Glas sehr leicht, ohne Belonite zu bilden; es ist hiernach zu vermuthen; dass die Glasmassen der Ziegelschlacken (und eben so die des Porcellans) langsam gebildet, und gleich nach ihrer Bildung entglast seien. Um diese Vermuthung zu prüfen, verschaffte Verf. sich Stücke von einem nahezu eisenoxydfreien Chamottetiegel, der längere Zeit zur Glasfabrikation gedient hatte. Die mikroskopische Untersuchung ergab, dass die Chamottemasse durch die anhaltende Einwirkung des flüssigen Glases in Porcellan verwandelt war, nicht nur an der inneren

Fläche, sondern in der ganzen Dicke der Wandung des Glashafens, ohne dass eine erhebliche Erweichung der Chamottemasse dabei stattgefunden haben konnte. Es unterschied sich nämlich dies durch Cementation von Thonwaare mit Glas gebildete von dem gewöhnlichen, aus einem innigen Gemenge von Thon und Glassatz geschmolzenen Porcellan durch eine löcherige Beschaffenheit, die der Bruchfläche das Ansehen und die Rauhigkeit von dichtem Bimstein verlieh; zugleich steht der Annahme, dass hier wie bei der üblichen Art der Porcellanfabrikation, der Porcellanbildung eine Verglasung vorausgegangen sei, das Bedenken entgegen, dass schon eine mässige Erweichung der Tiegelwände ein Zerreissen derselben durch den Inhalt des Tiegels (2 : $2^1/_2$ Centim.) zur Folge haben würde. Es scheint hiernach, als ob die Bildung von thonerdereichem Glas und seine partielle Entglasung fast gleichzeitig vor sich gehen könne; — die zuerst in den Tiegel gebrachte geringe Quantität Glas dringt zum grösseren Theil in die poröse Thonmasse ein, löst davon auf und bildet zu sofortiger Krystallisation geneigtes Thonerdeglas. Der Process wird mit abnehmender Intensität fortschreiten, bis alles eingebrachte Glas durch den Verlust an Alkali, den es bei Abscheidung der vermuthlich aus Alkali-Thonerdesilicaten bestehenden Entglasungsprodukte erleidet, so strengflüssig geworden ist, dass dadurch seiner Wanderung zu grosse Hindernisse in den Weg gestellt werden. Darf man noch annehmen, dass die Entglasungsprodukte (als krystallinische Körper) weniger leicht in flüssigem Glase sich lösen, als es der amorphe Thon thut, so scheint dem Verf. in dem Vorstehenden eine ausreichende Erklärung enthalten zu sein für die Procedur des „Aussäumens" der Glashäfen, die darin besteht, dass man die neuen, glühend in den Glasofen eingefahrenen Häfen mit wenig Glas ausstreicht, und eine Zeit lang so vorgerichtet im Ofen stehen lässt, ehe man sie mit Glassatz anfüllt. Unterlassung des Aussäumens soll zur Produktion von schlechtem, streifigem Glase und zu schnellem Ruin der Häfen Anlass geben, offenbar deshalb, weil Thon in Glas leichter löslich ist, als Porcellan, und das an den Wandungen der Häfen entstehende Thonerdeglas in diesem Falle mit so viel thonerdearmem Glase verdünnt wird, dass eine Entglasung nicht mehr eintreten kann.

Es liegt nahe, die hier vorgetragenen Schlüsse auf die Entstehung des Porcellans anzuwenden, denn eine flüchtige Vergleichung der mikroskopischen Bilder genügt um die Ueberzeugung zu gewinnen, dass man in dem Umwandlungsprodukt des fraglichen Glasofens nichts anderes als Porcellan zu suchen habe. Das Vorkommen von eckigen Luftblasen im gewöhnlichen Porcellan deutet darauf, dass hier, wie in der glasgetränkten Hafenmasse, Erweichung und Entglasung binnen kurzer Zeit gefolgt sind, auch ist es nicht schwer, zu beweisen, dass die Entglasungsprodukte, die Körner und Belonite, in der übrig gebliebenen glasigen Grundmasse schwer löslich sind, also schon im Scharffeuer entstanden sein können. Ein Splitter von echtem Porcellan wurde einer mit Sauerstoff angeblasenen Gasflamme so lange ausgesetzt, bis er sich unter seinem eigenen Gewicht bog und dann auf einem blanken Stahlstück breitgeschlagen. Man darf nicht daran denken, auf diesem Wege ein elegantes Präparat zu erhalten. Das Plättchen zerspringt alsbald in kleine

Stücke, von denen man die kleinsten aussuchen und in Balsam einschliessen muss. Die grösseren sind ganz unbrauchbar, weil sie beim Schleifen in Brocken zerfallen, die allmälig alle weggerieben werden. Einzelne Randpartien der ausgewählten Fragmente sind immer durchscheinend genug, um erkennen zu lassen, dass trotz der stattgehabten Erweichung und plötzlichen Abkühlung die Körner und Belonite noch in reichlicher Menge vorhanden sind. Um die Frage nach der Bildungsweise des Porcellans vollständig zu erledigen, müssten Porcellanstücke kurz vor Beendigung des Scharffeuers in ähnlicher Weise behandelt werden und ausserdem müsste man versuchen, Porcellan in Stücken von verschiedener Stärke in der Weise herzustellen, dass man, statt Kaolin und Quarz mit den Flussmitteln zu mengen, die aus Kaolin und Quarz geformten Stücke mit einer dicken Schicht der Flussmittel oder einer Schicht Glas überzogen, einer anhaltenden, zur völligen Schmelzung der aufgetragenen Schicht ausreichenden Hitze aussetzte. Versuche dieser Art sind schwer zu arrangiren, wenn man nicht eine Porcellanmanufactur in der Nähe hat; indess hofft der Verf. recht bald solche Präparate in Untersuchung nehmen zu können.

Eine Probe von sehr dünnem japanesischem Porcellan, die dem Verf. zur Verfügung gestellt wurde, zeigt eine so eigenthümliche Zusammensetzung, dass er darüber Einiges nachtragen zu müssen glaubt. Die kleinsten Formbestandtheile sind dieselben, wie die des europäischen Porcellans, aber ihre relative Menge ist eine wesentlich andere. Während im europäischen Porcellan die Entglasungsprodukte dem Quarz und meist auch dem Glasrest gegenüber vorherrschen, kann man hier in Zweifel sein, ob mehr Quarz oder mehr Belonite vorhanden seien. Die Menge des Glases ist entschieden grösser als die der Belonite. Letztere sind gut ausgebildet, sehr oft zu Packeten und Morgensternen vereinigt, mit wenig Körnchen vermengt. Die Quarzsplitter sind wenig abgerundet, die Luftblasen gross, meistens rund und recht zahlreich, vor allem in der sehr dick aufgetragenen harten Glasur. Zieht man noch in Betracht, dass die chemische Analyse, im Widerspruch mit der mikroskopischen, für das japanische Porcellan einen Kieselsäuregehalt nachweist, der den des europäischen Porcellans nur wenig übertrifft, so kann man zu einer Reihe von beachtenswerthen Schlüssen über die Herstellungsweise des japanischen Fabrikates gelangen. Der Widerspruch in dem Ergebniss der chemischen und der mikroskopischen Analyse lässt vermuthen, dass der japanesischen Masse wie der unserer Porcellantiegel eine grosse Menge Quarz einverleibt, dass aber zugleich ein gut Theil Kaolin durch Flussmittel (Feldspath) ersetzt sei. Dafür spricht auch das Zurücktreten der Entglasungsprodukte bei schöner Ausbildung derselben. Ferner deutet die unbedeutende Abrundung der Quarzsplitter, die Grösse und runde Form der Luftblasen, endlich ihre Anhäufung in der Glasur darauf hin, dass dieses Porcellan binnen kurzer Zeit bei sehr hoher Temperatur gebrannt und dass die Glasur nur um ein Geringes leichtflüssiger sei als die Porcellanmasse. Eine weitere Bestätigung dieser Schlüsse findet Verf. in dem Vorkommen distelkopfähnlicher Büschel von Beloniten, denen der Grundmasse höchst ähnlich, in der dicken Glasur ein Vorkommniss, das

im europäischen Porcellan ganz fehlt. Diese Büschel sind derartig gelagert, dass Verf. ihren Ursprung in der Grundmasse des Porcellans suchen und demzufolge annehmen muss, sie seien fertig aus derselben in die Glasur ausgetreten, wie auch die vielfach in der letzteren vorkommenden Quarzsplitter. Diese Deutung führt aber wieder auf die Voraussetzung einer kurze Zeit andauernden sehr hohen Temperatur beim Brande, wie wir denn auch von den Chinesen wissen, dass sie ihr Porcellan in kleinen Oefen mit leichtem Heizmaterial brennen. Wahrscheinlich ist auch die auffallende Dicke der Glasur zum Theil auf das Austreten von Glas an die Oberfläche zurückzuführen. Die hochgeschätzte Durchscheinendheit des asiatischen Porcellans wäre hiernach auf die geringere Anzahl von Beloniten und Luftblasen zurückzuführen, nicht auf grössere Sorgfalt in Herstellung der Masse, deren mechanische Bearbeitung im Gegentheil unter der des europäischen Porcellans steht.

Julius Aron[1]) lieferte Beiträge zur Aufklärung der Wirksamkeit der Magerungsmittel in den Thonen. Eine der wichtigsten Fragen in der Thonwaaren-Industrie sei die von der Wirksamkeit der Magerungsmittel in den Thonen. Man versteht bekanntlich unter Magerungsmitteln diejenigen Substanzen, die mit Wasser keine plastischen Eigenschaften zeigen, die also die Plasticität und Fettigkeit eines Teiges herabmindern, magern. Die mannigfachen Fehlgriffe in Wahl und Behandlung eines Materials für einen bestimmten Fabrikationszweig haben vorzugsweise ihren Ursprung in der Unkenntniss der Bedeutsamkeit und Wirkungsweise dieses wichtigen Factors, der in allen Stadien der Bearbeitung eines Thones einen praktisch sehr weitgreifenden Einfluss übt. Man denke sich einen von fremden Beimengungen völlig freien, reinen Thon, so kann man durch Zusatz verschiedener Mengen und Korngrössen desselben Magerungsmittels aus ihm eine Reihe von Materialien schaffen, die man ohne Zögern alle für Thone erklären wird, die überdies sämmtlich ihren Ursprung aus einem Thone und einem Magerungsmittel von bestimmter chemischer Zusammensetzung abgeleitet haben und die dennoch in ihren für die Fabrikation in's Gewicht fallenden Eigenschaften die grössten Verschiedenheiten aufweisen. Ob der Thon schwerer oder leichter bei gleichem Wassergehalte aus der Erde gewonnen werden kann, seine Zertheilbarkeit, oder wie man es auch wohl nennt, seine Auflösbarkeit durch Wasser, die zur Bildung eines Thonteiges von gleicher Zähigkeit nöthige Wassermenge, der erforderliche Kraftaufwand bei der Bearbeitung, die Einrichtung der verarbeitenden Maschine, die zum Trocknen gleich zäher Teigmassen nöthige Zeitdauer unter sonst gleichen anderen Umständen, die Fähigkeit, in freier Luft zu trocknen, ohne zu reissen oder sich zu verziehen, das Schwinden beim Trocknen, die Porosität des getrockneten Produktes und mit der Porosität seine Festigkeit, seine Wetterbeständigkeit gegen Frost, sein Verhalten gegen aufzutragende und durch den Brand zu befestigende Glasuren, sein Verhalten bei schroffen Temperaturveränderungen und andere, dem Praktiker sofort als überaus wichtig einleuchtende Momente werden für denselben Grundthon

1) Eingesendet am 14. September 1874.

durch die Magerungsmittel in einem sehr wesentlichen Maasse bestimmt. Die Praxis trifft auch hier, ohne sich viel von den Gründen Rechenschaft zu geben, häufig das Richtige, gleichwohl kann bei einer so wichtigen Industrie, wie die Thonwaarenfabrikation, die dem Menschen den Baustein für seine Wohnung, das Gefäss zum Kochen, die Gegenstände des nöthigsten Hausrathes hinauf bis zu den Werken edelster Kunstschöpfung liefert, nicht darauf verzichtet werden, mit möglichster Schärfe die Bedingungen kennen zu lernen, von denen diese Fabrikation abhängt, und deren genaue Kenntniss in vielen Fällen grossen Fehlgriffen vorbeugen muss.

In seinen früheren Arbeiten war der Verf. bemüht, die Plasticität und Schwindung auf einfache mechanische Erscheinungen zurückzuführen, gegenwärtig berichtet er über seine Versuche, die Beeinflussung der Schwindung durch Zusatz von Magerungssubstanzen und die Veränderung der physikalischen Constitution eines getrockneten Teiges, d. h. die Vertheilung von Hohlräumen oder Poren im Verhältniss zu fester Masse festzustellen.

Es sei keineswegs gleichgültig, wie diese physikalische Constitution der ungebrannten Masse ausfalle, da sie ja doch nicht in diesem Zustande verbleibe, da ja der darauf folgende Brand diese physikalische Constitution verändere. Mit etwaiger alleiniger Ausnahme der Klinkersteine und des Porcellans und einiger weniger unwesentlicher anderer Produkte werden die Thonwaaren nur bis zur Sinterung gebrannt. Wenn auch nun nicht in Abrede zu stellen ist, dass durch den Brand Aenderungen in der Raumerfüllung hervorgebracht werden, was ja einerseits durch die Schwindung im Ofenfeuer, andererseits durch den von Laurent geführten Nachweis, dass Kaolin in der Weissglut specifisch leichter, also grösser wird, feststeht, so muss man doch anerkennen, dass wenigstens die relative Verschiedenheit zweier ungebrannter Produkte in der Raumerfüllung auch nach dem Brande, wenn dieser einen gleichen Grad von Sinterung hervorgebracht hat, bestehen bleibt, so dass die festgestellte Raumerfüllung der ungebrannten Masse als Anhalt oder Maass dienen kann für die Raumerfüllung derselben im gebrannten Zustande. Ja selbst das Porcellan, das doch bis zur Erweichung, bis zur Verglasung gebrannt wird, kann nicht vollständig die ursprüngliche Structur verwinden. Salvetat[1]) hat noch vor Kurzem eine Methode angegeben, die Porcellanmasse im Innern zu färben, die sich darauf gründet, dass man einen fertig gebrannten Gegenstand von Porcellan, dessen Fuss unglasirt geblieben ist, in eine Farbstofflösung stellt. Die Lösung wird dann durch die Capillarität in die Höhe gesogen, und der Gegenstand erscheint in der Durchsicht gefärbt, während er im auffallenden Lichte weiss ist. Dies beweist aber, dass selbst bei dem Porcellan die ursprünglich nach dem Trocknen vorhandenen Porenräume nicht völlig verschmolzen sind. Bei Ziegeln, Drains, feuerfesten Produkten, Fayencen etc. bleiben aber im Wesentlichen dieselben relativen Unterschiede bei der Raumerfüllung in den einzelnen Produkten nach dem Brennen wie vorher nach dem Trocknen.

Wie wesentlich aber das Verhältniss der Poren zu den ausgefüllten

---

1) Jahresbericht 1873 p. 488.

Räumen in Bezug auf die Beschaffenheit der resultirenden Produkte ist, bedarf kaum eines Beweises. Für Bausteine hängt unter sonst gleichen anderen Umständen die Festigkeit und Schwere davon ab, desgleichen die Beständigkeit gegen Einwirkungen von Frost, bei Drains ihre Wirksamkeit zur Aufsaugung der Bodenfeuchtigkeit aus dem zu entwässernden Erdreich, für Gegenstände, wie Alcarazzas, die Verdunstungsoberfläche, für feuerfeste Produkte die Fähigkeit, schroffe Temperaturveränderungen ohne Bruch oder Sprung ertragen zu können, bei Gegenständen, die mit einer Glasur bedeckt werden sollen, kann es unmöglich gleichgültig sein für die Haftbarkeit dieser Glasur, ob die Unterlage mehr oder weniger porös ist etc. Es muss daher von wesentlichem, praktischem Interesse sein, diese Porenvertheilung, wie sie sich durch Zusatz von Magerungsmitteln gestaltet, kennen zu lernen.

Die Porosität muss unabhängig sein von der zur Bildung eines Teiges nothwendigen Menge Wasser einerseits und von der beim Trocknen erfolgenden Schwindung andererseits. Da ein Teig ursprünglich keine Poren enthält, so muss die Wassermenge, deren Verdunstung nicht durch Zusammenziehung des Teiges, durch Schwindung, ausgeglichen wird, beim Trocknen Hohlräume in dem Teige zurücklassen. Enthalten mithin zwei gleiche Raumtheile Thonteig gleiche Raumtheile Wasser, so wird derjenige nach dem Trocknen der porösere sein, der am wenigsten geschwunden ist. Andererseits können zwei Thonteige, die eine verschieden grosse Schwindung erfahren, denselben Porositätszustand nach dem Trocknen erlangen, wenn der eine auf ein gleiches Volum porenfreien Thones in dem anderen denselben Rauminhalt Wasser mehr enthielt, als er mehr cubische Schwindung erfuhr. Man sieht, dass es also zur Feststellung der Structur einer getrockneten Masse darauf ankommen wird, in einem Teige das Wasser nach Raumtheilen zu bestimmen und sodann die erfolgte cubische Schwindung zu constatiren, die Differenz beider entspricht dem entstandenen Porenraum, der sich dann procentisch auf den porenfreien Thon beziehen lässt.

Die Beobachtung der Schwindung erfolgte in analoger Weise, wie bei den früheren Versuchen. An einem mit zwei möglichst scharfen Marken versehenen, auf einer gewogenen Glastafel liegenden Thonprisma wurden die Markenabstände gemessen und die der Abnahme der Abstände entsprechenden Gewichtsverluste bestimmt, aus den gefundenen Daten die Schwindungsgrenze berechnet. Das hinter dieser Grenze liegende Wasser wurde als Porenwasser berechnet. Streng genommen hätte ein von jeglichen Magerungsmitteln freier, ganz reiner Thon zu diesen Magerungsversuchen dienen müssen, da indess einerseits eine ganz feine Schlämmung ungemein viel Zeit in Anspruch genommen haben würde, weil für diese Versuche schon grössere Mengen Substanz erforderlich waren, als für die früheren, andererseits der auf diesem Wege gewonnene Thon doch nicht völlig rein zu gewinnen war, so wurde zur Herstellung des Thones, der zum Ausgangspunkt dienen sollte, eine grössere Stromgeschwindigkeit angewandt als früher. Das Versuchsmaterial ward durch einen aufsteigenden Wasserstrom von 0,48 Millim. Geschwindigkeit in der Secunde übergeführt. Gewonnen wurde dies Schlämm-

produkt aus einem Braunkohlenthon von Senftenberg, ein Material, das auch schon bei den früheren Versuchen gedient hatte. Das Schlämmprodukt wurde längere Zeit bei 130° C. getrocknet und dann mit den Magerungsmitteln versetzt.

Von der Ansicht ausgehend, dass die Korngrösse neben der Quantität der hinzugesetzten Magerungssubstanzen ein für die Resultate wesentlicher Factor sei, schien es dem Verf. wünschenswerth, zur Vereinfachung der zu lösenden Aufgabe zunächst das beeinflussende Moment der Korngrösse dadurch auszuschliessen, dass zur Magerung nur eine einzige, bestimmte Korngrösse verwandt werden sollte. Dies war aber nur innerhalb gewisser Grenzen ausführbar, denn einerseits ist Sand kein chemisch reiner Körper, sondern besteht aus einem Gemenge verschiedener Mineraltrümmer mit verschiedenem specifischen Gewichte, so dass eine bestimmte Stromgeschwindigkeit doch nicht gleiche Korngrössen ergeben hätte, andererseits wäre es zeitraubend gewesen, nur die zwischen zwei einander sehr naheliegenden Stromgeschwindigkeitswerthen übergehenden Körner aufzufangen, weil in diesem Falle die Ausbeute einer jeden Operation eine sehr geringe gewesen wäre. Es wurden deshalb die beiden Grenzwerthe der Stromgeschwindigkeit etwas weiter von einander gerückt, und diejenigen Korngrössen aufgefangen, die zwischen 0,48—1,48 Millim. Stromgeschwindigkeit in der Secunde übergingen, und diese zur Magerung verwandt. Diese Korngrössen haben einen mittleren Durchmesser von 0,02—0,04 Millim. Der Sand war eine aus feinen Mineraltrümmern bestehende stark glimmerhaltige Substanz. Das spec. Gewicht desselben wurde im Mittel zweier Versuche = 2,653 gefunden. Das spec. Gewicht des Schlämmthones wurde im Mittel zweier Bestimmungen = 2,687 gefunden. Da die beiden zu mengenden Substanzen im spec. Gewicht mithin nahe übereinstimmen, so lassen die Zahlen des Versuches, die die Resultate in Gewichtsprocenten ergeben, direct auch eine Vergleichung nach Raumprocenten zu.

Um zu wissen, wie viel Mineraltrümmer noch dem bei 0,48 Millim. Stromgeschwindigkeit abgeschlämmten Thone beigemischt seien, wurde eine getrocknete und gewogene Menge bei einer Stromgeschwindigkeit von 0,18 Millim. in der Secunde geschlämmt. Der Schlämmrückstand betrug 21,64 Proc. des Gewichts des Thones. Es ist die hier angewandte Stromgeschwindigkeit übrigens diejenige, die H. Seger früher vorgeschlagen hat, um die Korngrössen, die er „Thonsubstanz“ nennt, und die einer Korngrösse bis 0,01 Millim. Durchmesser entsprechen, abzuschlämmen, und die allgemein für solche mechanischen Analysen des Thones angenommen werden sollte, wenn sich keine sachlichen Bedenken von irgend einer Seite dagegen erheben, um eine wünschenswerthe Uebereinstimmung in dem Schema zu erzielen und eine Vergleichbarkeit der Analysen zu ermöglichen. Der Schlämmrückstand enthielt also diejenigen Korngrössen, die zwischen 0,18 bis 0,48 Millim. Stromgeschwindigkeit in der Secunde übergehen, da ja der ganze Thon bei einer Stromgeschwindigkeit von 0,48 Millim. per Secunde übergeschlämmt war. Die Absorptionsfähigkeit des Thones wurde = 16,79 Proc. des Gewichts des trockenen Thones gefunden.

Aus den zahlreichen Versuchen des Verf.'s, hinsichtlich deren Details auf die Abhandlung verwiesen sei, folgt, dass eine Magerung mit Sand, anstatt, wie man es *in praxi* stets beabsichtigt, die Schwindung zu vermindern, sie gerade im Gegentheil noch grösser machen kann, als sie vorher war.

Es sei nicht ganz leicht, sich diese Erscheinung theoretisch zu erklären, wenn man sich nicht die zwei ganz verschiedenen Rollen klar macht, die das Wasser in einem Thonteige spielt. Verf. hat diese beiden Rollen dadurch zu charakterisiren gesucht, dass er das Wasser eines Teiges in Schwindungswasser und Porenwasser getheilt hat. Das Porenwasser ist dasjenige, das nicht durch Schwindung ersetzt wird, sondern nach Erreichung der engsten Lagerung die zwischen den Thonkügelchen befindlichen Zwischenräume füllt. Nun denke man sich einmal diese Zwischenräume an der Schwindungsgrenze durch gleichgestaltete und gleichgrosse, nichtplastische Körperchen ausgefüllt, so wird bei zwei Teigen, von denen der eine an der Schwindungsgrenze die Kugelzwischenräume durch Porenwasser, der andere aber durch gleichgestaltete, nichtplastische Körperchen gefüllt enthielt, der erstere bei gleichem ursprünglichem Gehalt an Wasservolumprocenten erheblich weniger schwinden, als der letztere. Die Differenz in der cubischen Schwindung wird gleich dem Volum des in dem ersteren verbleibenden Porenwassers sein, da in dem letzteren sämmtliches Wasser als Schwindungswasser fungiren wird. In diesem letzteren Falle würde dann, wie sich unmittelbar daraus ergiebt, auch nothwendig keine Porenbildung eintreten, es wäre also getrocknet die denkbar dichteste Masse.

Dieser Fall trete selbstverständlich niemals in der eben beschriebenen Weise ein, wohl aber greife ein annäherndes Verhältniss Platz, wenn ein Quarzkorn ringsum von kleinen Thonkügelchen umgeben ist. In diesem Falle bleiben allerdings noch Porenräume zwischen Quarzkorn und Thonkügelchen, aber das gesammte Volum des Quarzkornes ist porenfrei, und damit wird ein Theil des sonst für den Teig nöthigen Porenwassers durch Quarz vertreten, und dieser durch Vertretung disponibel werdende Theil des Wassers dient nun als Schwindungswasser. Dies ist der Grund, weshalb eine bis zu einem gewissen Grade mit Sand versetzte Thonmasse bei gleichem Wassergehalte mehr schwindet, als eine andere ohne Sand. Hierin aber liegt zugleich auch, dass eine solche mit Sand versetzte Teigmasse nothwendig dichter, porenärmer sein muss, als eine sandfreie. Wird nämlich ein Theil des Porenwassers durch Sand vertreten, so kann auch nur der übrig bleibende Theil des sonst erforderlichen Porenwassers zur Porenbildung Veranlassung geben. Dies ist der Grund der zweiten auffälligen Erscheinung, dass bei der Magerung bis zu einem gewissen Grade die Masse dichter wird, als dies bei sandfreiem Thon der Fall sein kann.

Aus den Details der Versuche des Verf.'s ergiebt sich, dass von einem bestimmten Punkte an die Schwindung durch weitere Magerung wieder sich erniedrigt und das Porenwasser im Zusammenhange damit sich erhöht. Die Möglichkeit, einen plastischen Thonteig mit unplastischen Substanzen zu magern, beruht darauf, dass diese unplastischen Substanzen ringsum mit

Thonkügelchen eingehüllt sind, so dass die Bedingungen der Suspension im Wasser, auf der die Plasticität beruht, noch erhalten bleiben. Nothwendig muss aber diese Umhüllungsfähigkeit eines Thones einem bestimmten Magerungsmittel gegenüber eine Grenze haben, es muss bei progressiver Magerung ein Punkt eintreten, bei dem eine solche Anordnung der Thonkügelchen, dass alle Magerungskörner umfasst werden, nicht mehr möglich ist, weil es an Kügelchen mangelt. Hier ist man dann eigentlich an der Plasticitätsgrenze angelangt, bis zu der im strengen Sinne ein gemagerter Teig noch den Namen eines plastischen verdient. Von hier ab wird er zu einem Zwitterding zwischen einem plastischen Teige und wasserdurchtränkten Sande, und je nach der geringeren oder grösseren Entfernung von dieser Grenze nähert er sich mehr den Eigenschaften des Thones oder denen des Sandes. Man kann dies in einiger Entfernung von dieser Grenze recht deutlich erkennen. Wenn man aus einem handstreichbrechten Teige einer über diese Grenze hinaus gemagerten Masse einen Cylinder formt, diesen eine kurze Zeit auf eine Glasplatte stellt, so kann man eine Wanderung des Wassers von oben nach unten gewahren. Oben wird der Cylinder trockner, unten wird er nasser, und es läuft sogar deutlich Wasser ab. Dies wäre aber nicht möglich, wenn die Bedingungen der Suspension noch vorhanden wären. Von jener Grenze ab giebt es Sandkörnchen, die einander von vornherein berühren oder doch während des Schwindungsprocesses aneinandergebracht werden, und die sich nun einer weiteren Zusammenziehung entgegensetzen. Von hier ab fängt ein Theil der Magerungsmittel wie eine Sperrvorrichtung die Schwindungsbewegung auf und bewirkt, dass ein Theil des verdampfenden Wassers zur Hinterlassung von Poren Veranlassung giebt, während es sonst die Rolle des Schwindungswassers spielte. Und zwar muss diese Erscheinung in um so ausgedehnterem Maasse sich zeigen, als die Menge des Sandes grösser wird gegenüber der zur Umhüllung verfügbaren Menge Thones. Auch müssen hierbei sich nunmehr grössere Unregelmässigkeiten geltend machen, als es vorher der Fall war. Während früher die Anziehung der Thonkügelchen auf einander die Theilchen durch den Schwindungsprocess in die engste Lagerung brachte, ist es von hier ab nicht mehr gleichgültig, wie die zufällige Anordnung der unplastischen Theile sich gestaltet, ob, wenn man die Sandkörner als Ellipsoide auffasst, die kürzeren oder die längeren Durchmesser vorwiegend in einer Richtung liegen. Ebensowenig kann es nunmehr gleichgültig sein, welchen Druck die Masse beim Formen erfährt, da durch Druck die nicht umhüllten sperrigen Sandpartikel mehr in einander geschoben werden können, mithin eine dichtere Masse liefern.

Hier zeigt es sich also klar, dass bei Massen, die über eine gewisse Grenze hinaus gemagert sind, die Dichtigkeit, mithin auch die Festigkeit eines Thonprodukts beeinflusst wird durch den Druck, den dasselbe bei der Formung erfahren hat. Da für Herstellung gewöhnlicher Hintermauerungsziegel und feuerfester Steine in den meisten Fällen bei Zubereitung der Masse diese Grenze überschritten wird, so wird ein mit der Hand gestrichener, aus weicher Masse hergestellter Stein nicht die Dichtigkeit und

den Zusammenhang bekommen können, wie ein mit grösserem Druck aus zäher Masse durch Maschinenkraft gepresster Stein. In dem ersteren Falle ist die Sperrvorrichtung gleichsam weiter gestellt, als in dem letzteren. Dies ist auch wohl der Grund dafür, dass die Zahlen für das Porenwasser der Magerungsversuche in den hohen Magerungsstufen grössere Unregelmässigkeiten zeigen, als die vor der Grenze liegenden, wenngleich auch hier eine ganz stricte Regelmässigkeit vermisst wird. Hier dürften sich indess je nach der Art, ob die Trocknung schneller oder langsamer erfolgt ist, die Fehler bei der Bestimmung des Porenwassers grösser oder geringer gestaltet haben, so dass wir jetzt, um diese Unregelmässigkeiten möglichst auszuschliessen, Versuche machen, um die Porenräume durch eine directe Methode zu bestimmen. Trotz der beregten Unregelmässigkeiten unterliegt es aber keinem Zweifel, dass die Masse an jenem Punkte, an dem bei gleichem Wassergehalte die Schwindung von der vorherigen Vergrösserung ablässt, um sich wieder zu verkleinern, die Masse den dichtesten Zustand haben muss. Dieser Punkt liegt für denselben Thon bei verschiedenen Magerungsmitteln an verschiedenen Stellen. Verf. nennt ihn den Punkt der grössten Dichtigkeit.

Dies ist nun, wie der Verf. hervorhebt, für die Praxis ein sehr wesentlicher Punkt, und jeder Thonwaarenfabrikant müsste in dieser Beziehung das ihm zur Verfügung stehende Material genau kennen. Um ein Beispiel zu geben, setzt Verf. den Fall, ein Fabrikant habe die Absicht, Wasserleitungsröhren zu fabriciren. Er habe die Absicht, den Scherben zu klinkern und ihn mit einer Salzglasur zu versehen. Da ist es ja dann selbstverständlich, dass, je dichter er seine Röhren schon im ungebrannten Zustande construirt hat, um so vollkommener er seinen Zweck erreichen kann, ohne ein übermässiges Feuer anzuwenden. Der geringere Procentsatz von Poren wird sich leichter verschmelzen, und was besonders wesentlich sein dürfte, es wird durch die Schwindung im Feuer, die sich bei der gleich Anfangs grösseren Annäherung der Masse geringer gestalten muss, erheblich weniger schadhafte, verzogene, rissige Waare nach vollendetem Brande im Ofen vorfinden müssen. Derselbe Gesichtspunkt komme auch für die Herstellung von Klinkersteinen in Betracht. Es kommt hier natürlich wesentlich die chemische Zusammensetzung des Thones wie der Magerungsmittel mit in Betracht. Wohl aber dürften manchem Fabrikanten die geeigneten Rohmaterialien zu Gebote stehen, ohne dass er sie in der für ihn vortheilhaftesten Weise verwerthet. In gleicher Weise möchte es den Fabrikanten glasirter Produkte, wie Ofenkacheln etc., anzurathen sein, diesen Verhältnissen ihre Aufmerksamkeit zuzuwenden. Nicht immer dürfte die Schuld, dass mangelhafte Produkte erzielt werden, lediglich auf Rechnung der Glasur allein zu schreiben sein, die physikalische Anordnung der zu glasirenden Unterlage muss jedenfalls von Wichtigkeit sein und bedarf einer eingehenderen Berücksichtigung, als ihr bisher zu Theil geworden ist. Vielleicht finden sich hier Aufklärungen, warum Glasuren aus denselben Rohmaterialien, nach derselben Methode hergestellt, in dem einen Falle ein gutes Resultat, im anderen ein schlechtes ergeben. Endlich erwähnt Verf. hier noch die Fabrikation der Dachsteine. An einen Dachstein muss man

nothwendig selbst für gewöhnliche Zwecke höhere Anforderungen stellen, als an einen Mauerstein. Zunächst muss er schon im ungebrannten Zustande eine möglichst feste Masse bilden. Es ist dies nöthig, damit er möglichst dünn fabricirt werden kann, ohne einen erheblichen Procentsatz Bruch zu geben. Eine geringe Dicke ist wünschenswerth, um das Dach nicht unnöthig zu belasten. Die grösste Festigkeit im ungebrannten Zustande wird er aber haben, wenn man nicht über den Zustand der grössten Dichtigkeit hinaus magert. Man wird selbst bei den in der Natur vorkommenden sogenannten fetten Thonen diesem Zustande der grössten Dichtigkeit bereits häufig ziemlich nahe sein, da sie von Natur bereits eine erhebliche Quantität Mineraltrümmer enthalten. Der Schlämmthon, der bei obigen Versuchen angewandt wurde, repräsentirt ein viel feineres Schlämmprodukt, als es in der Praxis gewonnen zu werden pflegt. Dafür aber, dass das Produkt, wo möglich, gerade den Zustand der grössten Dichtigkeit habe, dafür spricht ein anderer, sehr wichtiger Umstand. Kein anderes Ziegelmaterial ist so den Einwirkungen und Schädigungen der atmosphärischen Einflüsse ausgesetzt, als der Dachstein. Diesen Einflüssen soll und muss er Trotz bieten, trotzdem er möglichst dünn construirt ist. Sein ernstester Feind ist aber der Frost. Das Wasser saugt sich in seine Poren, friert dort, dehnt sich also aus. Hat nun der Stein nicht Festigkeit genug, um das Eis zu zwingen, bei der folgenden Volumvergrösserung sich in der Richtung der Poren fortzuschieben, so erfolgen unfehlbar Absplitterungen, Sprünge, kurz, der Stein wird unbrauchbar. Der Stein muss also möglichst fest sein. Diese Festigkeit wird ihm allerdings hauptsächlich durch einen guten, scharfen Brand zu ertheilen sein. Bei Dachsteinen sollte man gar keinen Schwachbrand nehmen. Aber es wird ein zu scharfer Brand andererseits auch leicht ein Verziehen der Steine bewirken. Nun wird aber seine Festigkeit bei gleichem guten Brande erheblich grösser sein, wenn in demselben Volum mehr feste Masse versintert ist, und dies führt wohl darauf, den Zustand der grössten Dichtigkeit einer gemagerten Masse als den für Dachsteine geeignetsten zu bezeichnen, und zugleich würden hierbei sich dann auch weniger durch den Brand verzogene Steine finden, weil die Annäherung der Theile bereits durch die Structur des ungebrannten Steines die herstellbar dichteste ist.

Vorzugsweise wichtig aber sind die Einflüsse der Magerung für den Trockenprocess bei Massenproduktionen, also speciell für die Ziegelfabrikation. Würde es gestattet sein, die Structur eines Ziegelsteines lediglich nach dem Gesichtspunkte des schnellen und sicheren Trocknens zu bestimmen, so wird derjenigen der Vorzug zu geben sein, die ihm ein möglichst geringes Schwinden und möglichst zahlreiche und möglichst weite Poren oder Luftkanäle sichert. Dann wird das Trocknen in kurzer Zeit ohne erheblichen Verlust durch Verziehung oder Reissen der Produkte sich vollziehen können. Dies ist aber natürlich nicht zulässig, wie jeder Ziegelfabrikant sofort zugeben wird. Abgesehen davon, dass eine solche Structur schon seine Festigkeit im ungebrannten Zustande, damit seine Transportfähigkeit und die Sicherheit der weiteren Handhabung herabsetzt, kommen für jeden speciellen Zweig der Ziegelfabrikation besondere Gesichtspunkte

in Betracht, die sich aus den Zwecken ableiten, denen das fertige Produkt dienen soll.

Ein Fabrikant wird sich also immer in die Mitte genommen sehen durch einander widerstrebende Principien, und wird nun die Gegensätze auf die beste Weise zu versöhnen suchen. Ist es ihm unmöglich gemacht durch die Natur seiner Rohmaterialien, solche Gegensätze wirksam auszugleichen, so steht überhaupt seine Fabrikation auf ungesunder Basis, und er sollte seine Hand lassen von der Erzeugung von Fabrikaten, die ihm der Natur der Sache nach versagt sind, anstatt Geld, Mühe und Zeit an ein unerreichbares oder sehr unvollkommen erreichbares Ziel zu setzen. Will er nun z. B. Klinker fabriciren und stehen ihm dazu chemisch geeignete Materialien, darunter ein fetter Thon, zur Disposition, so wird ihm in seinem Bestreben, die Masse für rasche Trocknung durch Magerung geeigneter zu machen, dadurch Halt geboten, dass es einen Punkt der Entfettung eines Thones mit seinem Magerungsmittel giebt, an dem die Structur des grünen Steines die dichteste, porenärmste, mithin für seinen Endzweck geeignetste wird, er wird also hier aufhören müssen, zu magern. Es würde aber falsch sein, an diesem Punkte stehen zu bleiben, wenn er die Absicht hätte, aus denselben Materialien einen Hintermauerungsstein von gewöhnlicher Festigkeit zu fabriciren. Dann würde es ihm nicht nur gestattet, sondern sogar im Interesse der Trocknung geboten, weiter zu magern. Einem anderen Fabrikanten aber, der gewöhnliche Hintermauerungssteine fabriciren will und behufs leichterer Trocknung seiner Steine eine höhere Magerung in's Werk setzen möchte, könnte es leicht begegnen, dass die chemische Natur seines Magerungsmittels ihm die Hand bindet, weil letzteres bei dem angewandten Feuer nicht verschmelzen will, sondern sich sogar in der Hitze durch Vergrösserung seines spec. Gewichtes ausdehnt und damit Haarrisse hervorbringt und dem Steine seine Festigkeit und seinen Klang benimmt.

Man sieht also, dass die Magerungsbedingungen sich je nach den Materialien und Zwecken des Fabrikanten modificiren müssen. Allgemein gültig aber steht es fest, dass die Trocknung sich schneller und besser vollziehen muss, wenn die Masse über den Zustand der grössten Dichtigkeit hinaus gemagert ist. Je weiter der Zusatz an unplastischem Material geht, desto geringer wird der Procentsatz an eigentlicher Thonsubstanz. Von letzterer wissen wir, dass sie mit der grössten Begierde aus der Luft Wasser aufsaugt, mithin kann sie nicht geneigt sein, Wasser durch Verdunstung leicht abzugeben. Weiterhin wissen wir, dass die über den Zustand der grössten Dichtigkeit gemagerten Massen mehr Porenraum enthalten, mithin mehr Verdunstungsoberfläche darbieten. Endlich aber haben wir aus einem mageren Teige weniger Wasser auszutreiben, als aus einem fetten von gleichem Arbeitszustand, weil er thatsächlich weniger Gesammtwasser enthält, wie des Verf.'s Versuche lehren.

Es ist mithin klar, dass, wo es mit den eigentlichen Zwecken der Fabrikation vereinbar ist, immer das Bestreben, namentlich der Massenproduktion, im Interesse der Trocknung darauf gerichtet sein muss, möglichst magere Massen zu verarbeiten. Es ist dies um so wichtiger, als ja

ein zweiter wesentlicher Punkt, das Schwinden beim Trocknen, damit in engem Zusammenhange steht. Des Verf.'s Versuche haben gelehrt, dass mit fortschreitender Magerung die Massen immer weniger schwinden, und damit die wesentliche Veranlassung zur Schädigung der geformten Produkte durch Verziehung und Reissen immer weniger sich geltend machen kann. Indess möchte ich letzteres doch nicht ganz ohne Erläuterung aussprechen. Man wird im Allgemeinen finden, dass wirklich fette Massen weniger an dem Uebelstande des Reissens leiden, sondern dass sie die Neigung haben, bei unvorsichtiger Trocknung sich zu verziehen. Es ist dies auch nach den Anschauungen, die wir uns in Folge unserer Ansicht über Plasticität gebildet haben, leicht zu erklären. Hat man eine durchweg aus Thonkügelchen, also aus einem ganz fetten Thone geformte Masse, so wird es bei rascher Trocknung vorkommen, dass die der Luft theils ausgesetzten, theils naheliegenden Schichten in der Trocknung voraneilen, die in diesen befindlichen Thonkügelchen sich also gegenseitig nähern, während die unteren Schichten noch nasser sind, also nicht in demselben Verhältniss eine Verkürzung erleiden. Solche fette Massen werden sich dann sicher verziehen, aber sie geben nicht leicht den Zusammenhang auf wegen der grossen Anziehung der Kügelchen auf einander, die alle in einem Sinne und nach einem gemeinschaftlichen Attractions-Centrum streben. Anders liegt aber die Sache, wenn die Magerung über den Zustand der grössten Dichtigkeit hinausgegangen ist, ohne so weit getrieben zu sein, dass die Schwindung nur noch ganz gering ist. Hier reichen die Thonkügelchen schon nicht mehr zur Umhüllung aus, und es giebt demzufolge Theile in der Masse, wo sich immer zwei oder mehrere unregelmässig gestaltete unplastische Körper direct gegenüberstehen, während auf beiden Seiten derselben Thonkügelchen einander gegenüberstehen. Da kann es dann leicht kommen, dass die Thonkügelchen auf beiden Seiten sich bei rascher Trocknung einander nähern, und eine Trennung zwischen den Sandkörnern erfolgt. Diese Trennung wird namentlich dann leicht erfolgen, wenn die Trocknung einseitig schneller erfolgt, wenn z. B. ein trockner, lebhafter Windstrom in einer bestimmten Richtung in den Trockenschuppen einfällt. Am meisten zum Reissen geneigte Massen werden also diejenigen sein, die bereits den Zustand der grössten Dichtigkeit überschritten haben, immerhin aber noch nahe genug diesem Punkte liegen, um eine beträchtliche Schwindung zu haben, während die fettesten Massen am meisten zum Verziehen geneigt sind. Beiden Uebelständen weniger unterworfen werden aber die magersten Massen sein. Wenn man nun so häufig von Ziegeleibesitzern die Klage führen hört, dass ihr Thon so schlecht, so empfindlich sei, dass er selbst bei verhältnissmässig vorsichtiger Trocknung an dem Uebelstande des Reissens leide, so könnte manchmal diese Klage anders formulirt, auch etwa so lauten: Wir bearbeiten unseren Thon so nachlässig, dass es kein Wunder ist, wenn er reisst. Erhält man dann aber zur Antwort, dass ein sorgfältigeres Bearbeiten zu viel Kosten verursache, so ist damit die Angelegenheit von dem physikalischen und chemischen Gebiete auf das rein commercielle gespielt, und es kommt dann nur auf das Rechenexempel an, was mehr einbringt, den Thon sorgfältiger zu bearbeiten

und damit weniger Bruch und besseres, höher im Preise stehendes Produkt zu erzielen, oder durch Ersparniss in der Bearbeitung mehr Einbusse durch Bruch und am Werthe des fertigen Steines zu erleiden. Indess will der Verf. nicht behaupten, dass es nicht in der That ganz besonders empfindliche Massen gäbe. Solche giebt es, und, wie es scheint, leider recht häufig, und es wird in jedem einzelnen Falle darauf ankommen, zu constatiren, worauf dasselbe zurückzuführen und wie es eventuell zu vermeiden ist.

Indess ist die Homogenisirung des Thones ein so wichtiger Punkt, dass nicht nachdrücklich genug auf denselben hingewiesen werden kann. Man sehe einmal ganz von der gleichmässigen Vertheilung des Magerungsmittels ab, so ist es schon von der grössten Bedeutung, dass auch nur das Wasser gleichmässig in dem Thonteige vertheilt sei, dass sich also in dem Tage nicht z. B. unverarbeitete Thonklumpen vorfinden, die wasserärmer sind, als der übrige Teig. In diesen Thonklumpen befinden sich sonst die Theilchen in einer grösseren Annäherung, als in dem übrigen Teige, mithin macht sich zwischen ihnen eine stärkere Anziehung geltend, und sie gehen bei der Schwindung ihren eigenen Weg. Die Folge davon ist die Trennung der Masse, ein Reissen. Ist nur gar noch das Magerungsmittel unregelmässig vertheilt, so wächst die Gefahr des Reissens bei einigermaassen lebhafter Verdunstung noch mehr, und es wird zuweilen kaum möglich, die Produkte bis zur Trocknung intact zu erhalten.

Fasst man nun zum Schlusse die Hauptresultate der ausgezeichneten Arbeit des Verf.'s kurz zusammen, so kann man in Bezug auf einen bestimmten reinen oder nahezu reinen Thon, der progressiv mit einem bestimmten Magerungsmittel von nahezu gleicher Korngrösse versetzt wird, Folgendes sagen:

α) Bis zu einem bestimmten Punkte nimmt bei progressiver Magerung eines Thones die Schwindung zu, wenn man von demselben Gesammtwassergehalt des Teiges in Raumtheilen ausgeht, und zu gleicher Zeit nimmt die Porosität ab. Dieser Punkt heisse der Punkt der grössten Dichtigkeit der Masse.

β) Von dem Punkte der grössten Dichtigkeit an wird durch weitere Magerung die Schwindung bei gleichem Wassergehalt in Raumtheilen wieder kleiner, die Porosität wieder grösser.

Julius Aron[1]) führte Untersuchungen aus über die Wirkung des Quarzsandes und des Kalkes auf die Thone beim Brennprocess. Wie wichtig auch für die Thonwaarenfabrikation die Eigenschaften der feuchten Thonmasse sind, so ist es doch auf gewissen Gebieten der Thonwaarenfabrikation möglich, allen Schwierigkeiten in der Weise aus dem Wege zu gehen, dass man das nasse Verfahren überhaupt gänzlich fallen lässt. Bei der Herstellung von Mauersteinen hat man es häufig vorgezogen, aus trocknem Pulver Steine zu pressen, und es hat sich dieses Verfahren sowohl was die Güte des Produkts anlangt, als auch was die Herstellungskosten

1) Eingesendet am 10. August 1874.

betrifft, als ein lebensfähiges erwiesen. Bekannt ist ferner, dass die Mettlacher Fliessen aus Thonpulver gepresst werden, und die Zukunft dürfte dieser nach mehr als einer Richtung hin sich empfehlenden Fabrikationsmethode vielleicht auch noch anderweitig Eingang verschaffen. Was aber vorerst auf keinem Gebiete der Thonwaarenproduktion zu umgehen ist, das ist der Brennprocess. Durch das Brennen werden die Thonwaaren erst befähigt, denjenigen Zwecken zu dienen, zu denen wir sie verwenden wollen, indem dabei einerseits die leicht zerstörbare Form, welche man ihnen in den vorbereitenden Operationen gab, zu einer innerhalb gewisser Grenzen dauernden, widerstandsfähigen wird, andererseits die in eine bestimmte Form gebrachte Masse erst diejenigen Eigenschaften erhält, die sie zu der beabsichtigten Verwendung befähigen. So sehr gerade der Brennprocess in Ermangelung anderer sicherer Untersuchungsmethoden zur Prüfung der Brauchbarkeit eines Thones für einen bestimmten Zweck in der Praxis verwendet wird, so ist man doch weit entfernt, wenn der Ofen sein Urtheil gefällt hat, sich klar zu sein über die Bedingungen, denen in dem einen Falle die Brauchbarkeit, in dem andern die Unbrauchbarkeit zuzuschreiben ist. Es ist aber sicher, dass wenn man diese Bedingungen besser kennte, man häufig aus demselben Rohmaterial durch rationelle vorbereitende Operationen ganz verschiedenartige Objecte erzeugen könnte, deren Herstellung aus demselben Thone fast unmöglich erscheint, oder dass man im Stande wäre, die Objecte, die man fabriciren will, besser herzustellen. So kommt es dann, dass man die Fähigkeit, gewisse Fabrikate zu liefern, häufig einem bestimmten Thone als Monopol zuerkennt, während die genauere Erkenntniss der einschlägigen Erscheinungen den Kreis der dazu verwendbaren Thone bedeutend erweitern würde.

Von den Arbeiten, die zur Aufhellung dieses Gebietes angestellt sind, sind die Versuche von Brongniart zu nennen, künstliche Porcellanmasse herzustellen, ferner besonders die Arbeiten von Richters u. G. Bischof. Letztere verfolgten den Zweck, zu ermitteln, von welchen Bedingungen es abhängig ist, dass Thonprodukte innerhalb bestimmter hoher Temperaturen ihre Form beibehalten, nicht in Fluss gerathen. Die angeführten Arbeiten stehen in einem gewissen Gegensatze zu einander. Während die Arbeiten von Richters und G. Bischof die chemische Formel als das im Wesentlichen Maassgebende für den Schmelzpunkt des Thones hinstellen, kam Brongniart zu dem Ergebniss, dass physikalische Momente eine sehr erhebliche Rolle dabei spielen. Letzterer versuchte nämlich das Koalinporcellan durch eine Zusammenmischung seiner auf chemischem Wege gewonnenen Bestandtheile zusammenzusetzen. Indem er nun aus den chemischen Bestandtheilen das Kaolin genau durch Mischung reproducirte, gelang es ihm nicht, eine Masse herzustellen, die auch nur annähernd die Schwerschmelzbarkeit des Kaolins besessen hätte. Wenn also zwei Massen, die der chemischen Analyse unterworfen, genau dieselben Elementarbestandtheile in denselben Proportionen ergeben, dennoch in Bezug auf ihre Schwerschmelzbarkeit sehr bedeutend von einander abweichen, so ist sicher auf diesem Gebiete noch nicht alles klar.

Ueber die für die Thonwaarenfabrikation überaus wichtigen Momente der Schwindung im Ofenfeuer, der Porosität des resultirenden Scherbens, der Einflüsse verschiedener Temperaturen, der Wirkungsweise von verschiedenen Magerungssubstanzen, wie z. B. Quarzsand oder kohlensauren Kalk, darüber scheinen allgemeinere Beziehungen entweder nicht bekannt oder doch nicht veröffentlicht zu sein. Brongniart hat zwar Beobachtungen über Schwindung verschiedener Materialien verzeichnet, indess haben dieselben kein eigentliches allgemeineres Interesse, einerseits weil die dort aufgeführten Materialien nicht definirt sind, andererseits weil häufig die Schwindung beim Trocknen und die Schwindung im Ofen zusammen aufgeführt sind, während es doch zwei ganz verschiedene Erscheinungen sind. Nachstehende Versuche des Verf.'s hatten nun den Zweck, über einige Momente in dieser Richtung etwas mehr Licht zu verbreiten. Es handelte sich bei denselben namentlich darum, welche Schwindung verschieden gemagerte Massen im Ofenfeuer bei verschiedenen Temperaturen erfahren. Dieser Punkt ist von überaus grosser Wichtigkeit, weil davon die Porosität des Scherbens und damit seine Festigkeit gegen Druck, seine Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse, sein Verhalten gegen Temperaturwechsel u. s. w. abhängig ist.

Indem nun zunächst die Wirkungsweise des Quarzsandes und des kohlensauren Kalkes studirt werden sollte, wurden Massen verwandt, die sämmtlich aus demselben Thone hergestellt, bei der einen Versuchsreihe sich nur durch die Mengen, nicht durch die Korngrössen des in ihnen enthaltenen Sandes unterschieden, bei der anderen Versuchsreihe nur durch die Mengen des beigefügten kohlensauren Kalkes. Der Thon war in beiden Versuchsreihen derselbe, nämlich ein aus dem Senftenberger Braunkohlenthone bei einer Stromgeschwindigkeit von 0,40 Millim. pr. Secunde übergeschlämmtes Produkt. Derselbe wurde bei 130° C. längere Zeit getrocknet und dann mit den verschiedenen Mengen derselben Substanz versetzt, zu einem Teige angerührt und in die Form von Prismen gebracht, die nach sorgfältigem Trocknen 130° C. gewogen und gemessen in der Zahl, die unten näher ersichtlich ist, gemeinsam in einer kleinen mit ziemlicher Gleichmässigkeit befeuerten Kapsel, also bei einer für alle Proben nahezu gleichen Temperatur gebrannt wurden. Es wurden die Proben zuerst bei einer niederen Temperatur gebrannt und dann ist Gewicht, Maass und Porosität bestimmt. Dann kehrten sie in die Kapsel zurück, um nunmehr einer gesteigerten Temperatur und darauf wiederholter Untersuchung unterworfen zu werden. In dieser Weise wurden 3—4 Brennstufen hergestellt, die man in Ermangelung eines Pyrometers durch die Glutfarbe der Kapsel unterschied. Gemessen wurde die Schwindung durch die Bestimmung der Entfernung zweier auf jeder Probe befindlicher Marken mit Hülfe des kleinen Apparates, dessen Einrichtung in einem früheren Aufsatze besprochen wurde. Für die Porosität wurde dadurch ein Gradmesser gewonnen, dass man die Proben einige Zeit in destillirtem Wasser kochte, bis die Luft aus den Poren derselben ausgetrieben war und sie dann unter Wasser abkühlen liess. Eine in dieser Weise mit Wasser gefüllte Probe wurde dann herausgenommen, schnell oberflächlich abgetrocknet und in einer verschlossenen tarirten Flasche gewogen. Die eingesogene

Wassermenge im Verhältniss zu dem Gewicht der trockenen Probe lieferte ein Maass für die Porosität.

I. *Mischungen mit Quarzsand.* Als Sand diente ein mit Glimmerblättchen vermischter feiner Quarzsand, der, durch Schlämmung gewonnen, zwischen den Stromgeschwindigkeitswerthen von 0,48 Millim. und 1,48 Millim. pr. Secunde überging. Dabei ergaben sich folgende, in eine Tabelle zusammengestellte Rohzahlen: (Tabelle I siehe auf S. 600 u. 601).

Eine andere Versuchsreihe ergab folgende Rohzahlen: (Tabelle II siehe auf S. 600 u. 601).

Diese Tabellen dürften ohne Weiteres verständlich sein, wenn hinzugefügt wird, dass die Köpfe 0, 20, 50 etc. jedesmal ebensoviel Gewichtstheile Sand auf je 100 Gewichtstheile Thon bedeuten. Aus diesen beiden Tabellen ergeben sich nun einige bemerkenswerthe Resultate, die sofort hervortreten werden, wenn wir aus ihren Zahlen zwei neue durch Umrechnung feststellen. (Tabelle III siehe auf S. 602 u. 603).

Zum Verständniss der Tabellen III und IV ist zu bemerken, dass von den drei Columnen, die jeder Sandmischung beigegeben sind, die erste jedesmal den procentischen Gewichtsverlust, bezogen auf den trocknen ungebrannten Thon, die zweite die procentische Schwindung, bezogen auf die Längenausdehnung im ungebrannten trocknen Zustande, die dritte endlich die eingesogene Wassermenge, procentisch bezogen, auf das jeweilige Gewicht des gebrannten Thones bedeutet. Wo in der Columne der Schwindung ein Pluszeichen vor die procentische Zahl gesetzt ist, hat die Entfernung der Marken nicht abgenommen, sondern um die darunterstehende Procentzahl zugenommen. Dass bei der etwas unsicheren Methode, die nasse Probe oberflächlich rasch zu trocknen, kleine Fehler unvermeidlich sind, ist an sich klar, weshalb diese Columne einige kleine Unregelmässigkeiten zeigt.

Was die beiden letzten Tabellen III und IV betrifft, so giebt die erste Columne über den Gewichtsverlust kaum zu Bemerkungen Veranlassung, wenn nicht zu der, dass der beigemischte Sand selbst einen kleinen Glühverlust zeigt. In der That hatten 5,1171 Grm. bei 130°C. getrocknet einen Gewichtsverlust von 0,0197 Grm. = 0,38 Proc. Hierdurch erklärten sich die Abweichungen des Glühverlustes in den höheren Magerungsstufen von den Werthen, die man nach ihrem Procentgehalt an Sand erwarten sollte.

Was nun die zweite Columne anlangt, die die Schwindungen angiebt, so zeigt sich zunächst, dass bei Weitem nicht in allen Fällen eine Verkleinerung der Proben erfolgt ist, sondern in einer Reihe von Fällen eine Vergrösserung, und zwar stellen sich die einzelnen Werthe so, wie folgende Auszüge aus Tabelle III und IV ergeben.

Man sieht aus diesen beiden Tabellen, dass bei Dunkelrothglut, d. h. bei einer Temperatur, bei der das chemisch gebundene Wasser aus dem Thone entweicht, bei allen Proben eine geringe Vergrösserung eingetreten ist, mit Ausnahme von 10 und 20, bei denen die Messungen weder Zuwachs noch Schwindung ergaben. Ausserdem ist ersichtlich, dass diese Vergrösserungen der Proben zunehmen mit der Menge des Sandes. Ein paar hierbei sich zeigende Unregelmässigkeiten sind jedenfalls auf kleine Messungsfehler

Tab…

Sand zu 100 Thl. Thon.	0			20			30	
	Gewicht in Grammen	Maass in Millimeter	Mit Wasser in Grammen	Gewicht in Grammen	Maass in Millimeter	Mit Wasser in Grammen	Gewicht in Grammen	Maass in Millimeter
I. Vor dem Brennen	14,52	63,90	—	25,01	92,40	—	32,88	78,75
II. Dunkelrothglut	13,37	63,35	15,38	23,28	92,40	26,68	30,91	79,0[illegible]
III. Helle Rothglut	13,40	62,50	15,00	23,28	90,80	26,04	30,88	77,5[illegible]
IV. Hellste Rothglut	13,35	61,80	14,81	23,25	90,05	25,80	30,85	77,55

Tab…

Sand zu 100 Thl. Thon.	10			40	
	Gewicht in Grammen	Maass in Millimeter	Mit Wasser in Grammen	Gewicht in Grammen	Maass in Millimeter
I. Vor dem Brennen	?	53,70		27,85	68,00
II. Dunkelrothglut	12,60	53,65	14,47	26,15	68,25
III. Rothglut	12,58	53,10	14,27	26,11	67,[illegible]5
IV. Hellste Rothglut	12,53	50,70	12,98	26,05	65,50

zurückzuführen, da sie nur geringfügige Abweichungen von der durch beide Tabellen gehenden Regel zeigen. Weiter sieht man, dass einige der Proben, die bereits die zweite Brennstufe, also helle Rothglut, durchgemacht hatten, immer noch eine Vergrösserung aufweisen, und zwar sind dies diejenigen, die am meisten Sand enthalten. Ja, auf Tabelle III a (S. 604) sieht man sogar die

80		110			140			350		
Maass in Millimeter	Mit Wasser in Grammen	Gewicht in Grammen	Maass in Millimeter	Mit Wasser in Grammen	Gewicht in Grammen	Maass in Millimeter	Mit Wasser in Grammen	Gewicht in Grammen	Maass in Millimeter	Mit Wasser in Grammen
65,45	—	32,63	76,90	—	40,83	86,20	—	33,57	84,80	—
65,75	34,30	31,16	77,35	35,69	39,15	86,80	44,53	32,54	85,40	40,07
65,10	34,24	31,10	76,90	36,11	39,10	86,55	45,72	32,42	85,25	40,57
65,05	34,37	31,06	76,75	36,20	39,03	86,40	46,06	32,42	85,25	40,70

70		100			130			160		
Maass in Millimeter	Mit Wasser in Grammen	Gewicht in Grammen	Maass in Millimeter	Mit Wasser in Grammen	Gewicht in Grammen	Maass in Millimeter	Mit Wasser in Grammen	Gewicht in Grammen	Maass in Millimeter	Mit Wasser in Grammen
67,25		35,10	79,85		36,53	83,10		39,86	84,30	
67,50	33,58	33,50	80,20	38,51	34,98	83,40	40,02	38,35	84,90	43,72
67,30	33,49	33,42	80,15	38,45	34,85	83,50	40,16	38,25	84,95	43,60
65,50	32,40	33,33	78,35	37,80	34,77	82,15	40,26	39,19	84,00	44,47

Magerungsstufen 140 und 350 noch vergrössert, nachdem sie bereits die dritte Brennstufe, also hellste Rothglut, passirt hatten, zu einer Zeit, wo der ungemagerte Thon bereits die erhebliche Schwindung von 3,29 Proc. zeigte. In Tabelle IV a (S. 604) hat in der dritten Brennstufe, die offenbar einer höheren Temperatur entsprach, als die entsprechende in Tabelle IV a, wie aus den

Tabelle II

Sand zu 100 Thl. Thon	0			20			50		
	Gewichtsverlust in Proc.	Schwindung in Proc.	Gew. des Wassers in Proc.	Gewichtsverlust in Proc.	Schwindung in Proc.	Gew. des Wassers in Proc.	Gewichtsverlust in Proc.	Schwindung in Proc.	Gew. des Was-
I. Dunkelrothglut	7,92	0,86	15,03	6,92	0	14.60	5,99	+ 0,32	13,[illegible]
II. Helle Rothglut	—	2,19	12,19	—	1,73	11,85	—	1,14	12,[illegible]
III. Hellste Rothglut	—	3,29	10,93	—	2,54	10,97	—	1,52	12,[illegible]

Tabelle I

	10			40		
	Gewichtsverlust in Proc.	Schwindung in Proc.	Gew. des Wassers in Proc.	Gewichtsverlust in Proc.	Schwindung in Proc.	Gew. des Was-
I. Dunkelrothglut	?	0	14,84	6,10	+ 0,37	14,[illegible]
II. Rothglut	—	1,12	13,43	—	0,22	13,[illegible]
III. Hellste Rothgluth	—	5,59	8,59	—	3,67	7,[illegible]

Schwindungen hervorgeht, allerdings bei allen die Vergrösserung aufgehört, indess ist bei der letzten darin enthaltenen Magerungsstufe auch nur eine ganz unerhebliche Schwindung zu constatiren. Aus diesen Umständen geht hervor, dass es nicht der Thon ist, auf den die Vergrösserung der Proben beim Brande zurückzuführen ist, sondern der Quarzsand. In der That zeigte

80		110			140			350		
Schwindung in Proc.	Gew. des Wassers in Proc.	Gewichtsverlust in Proc.	Schwindung in Proc.	Gew. des Wassers in Proc.	Gewichtsverlust in Proc.	Schwindung in Proc.	Gew. des Wassers in Proc.	Gewichtsverlust in Proc.	Schwindung in Proc.	Gew. des Wassers in Proc.
+0,46	14,18	4,15	+0,59	14,53	4,11	+0,69	13,74	3,06	+0,71	23,14
0,53	14,13	—	0	16,11	—	+0,40	16,93	—	+0,53	25,14
0,61	14,72	—	0,19	16,55	—	+0,23	18,01	—	+0,53	25,54

70		100			130			160		
Schwindung in Proc.	Gew. des Wassers in Proc.	Gewichtsverlust in Proc.	Schwindung in Proc.	Gew. des Wassers in Proc.	Gewichtsverlust in Proc.	Schwindung in Proc.	Gew. des Wassers in Proc.	Gewichtsverlust in Proc.	Schwindung in Proc.	Gew. des Wassers in Proc.
+0,37	15,12	4,55	+0,44	14,95	4,24	+0,36	14,41	3,79	+0,71	14,00
0	15,04	—	+0,39	15,05	—	+0,48	15,24	—	+0,77	13,99
2,60	11,61	—	1,88	13,41	—	1,14	15,79	—	0,85	16,44

ein Stück Quarz, auf dem zwei Marken angebracht waren, nach dem Glühen eine Vergrösserung von 0,59 Proc. in linearer Ausdehnung. Die absolute Genauigkeit dieser Zahl will ich indess nicht vertreten, da die Marken nicht genügend scharf hergestellt waren. Ausser Zweifel schien aber die Vergrösserung zu sein. Es ist übrigens bekannt, dass krystallinische Kiesel-

Tabelle III a.

	0	20	50	80	110	140	350
I. Dunkelrothglut	?	0	0,32	+ 0,46	+ 0,59	+ 0,69	+ 0,71
II. Helle Rothglut	2,19	1,73	1,14	0,58	0	+ 0,40	+ 0,53
III. Hellste Rothglut	3,29	2,54	1,52	0,64	0,19	+ 0,23	+ 0,53

Tabelle IV a.

	10	40	70	100	130	160
I. Dunkelrothglut	0	+ 0,37	+ 0,37	+ 0,44	+ 0,36	+ 0,71
II. Rothglut	1,12	0,22	0	+ 0,39	+ 0,48	+ 0,77
III. Hellste Rothglut	5,59	3,67	2,60	1,88	1,14	0,35

säure sehr heftiger Hitze ausgesetzt, specifisch leichter wird, also sich dem Volumen nach ausdehnt, und zwar kann vor dem Knallgasgebläse die krystallinische Kieselsäure von dem spec. Gew. 2,6 in die amorphe mit dem spec. Gew. 2,2 übergeführt werden, was einer Volumenvergrösserung von etwa 18 Proc. entspricht. Es ist weiter bekannt, dass ein der Oberfläche eines Mauersteines nahe liegendes grösseres Quarzstück beim Brande ähnlich sprengend wirkt, als sässe ein Kalkstück in dem Steine, eine Wirkung, die auch nur auf die Volumenvergrösserung des Quarzes zurückgeführt werden kann. Diese Vergrösserung scheint nun nach obigen Versuchen nicht erst bei hoher Hitze einzutreten, sondern beginnt bereits, sich bei dunkler Rothglut bemerklich zu machen. Man ist nicht berechtigt, aus dem Umstande, dass die meisten Proben in den späteren Brennstufen meiner Versuche keine Vergrösserung mehr aufweisen, den Schluss zu ziehen, dass mit der gesteigerten Temperatur die Ausdehnung des Quarzes nicht mehr zugenommen habe. Die beobachteten Zahlenwerthe sind vielmehr zusammengesetzter Natur, indem sie einen Ausdruck für die Differenz aus der Volumenvergrösserung des

Quarzes einerseits und der Schwindung des Thones andererseits bilden. Es wird dies noch klarer hervortreten, wenn wir auf die Porositätszahlen näher eingehen.

Zunächst steht folglich für die Ziegelfabrikation fest, dass mit Quarzsand gemagerte Steine bei Dunkelrothglut grösser sind, als im getrockneten Zustande, und zwar weist das Maximum der Versuche eine Vergrösserung von 0,77 Proc. auf.

In der Regel meint man, dass in dem Maasse, als ein Stein stärker gebrannt wird, sein Gefüge dichter und die Porenmenge des Steines geringer wird. Diese Vorstellung trifft nicht in allen Fällen zu, und selbst da nicht immer, wo der Stein offenbar eine Schwindung äusserlich kundgiebt, man also zu erwarten berechtigt ist, dass dieses Schwinden auf Kosten der Poren erfolgt sei. Es liegt dieser Vorstellung wohl stillschweigend die Annahme zu Grunde, dass bei einer Temperatur, die hinreicht, eine bedeutende Schwindung des Thones hervorzubringen, namentlich aber, wenn letzterer einen solchen Grad von zäher Beweglichkeit erlangt, dass man sagt, er fange an zu klinkern, das in dem Steine enthaltene, häufig recht bunte Gemisch von verschiedenen Körpern anfange, sich chemisch zu homogenisiren, und alle einzelnen Individuen, um diesen Ausdruck zu gebrauchen, ihre Sonderexistenz aufgeben. Dies ist indess nicht allgemein zutreffend. Aus des Verf.'s Versuchen ergiebt sich für Steine, die nicht bis zum völligen Fluss gebrannt werden, dass durch Quarz gemagerte Thone von einem gewissen Punkte der Magerung ab beim Brennen nicht dichter, sondern poröser werden, und zwar um so poröser, je stärker sie gebrannt sind.

Aus weiteren Versuchen folgt, dass der Zusatz von Quarzsand nicht in die Willkür des Fabrikanten gestellt ist, sondern dass mit dem steigenden Gehalt an diesem Material die Masse fortdauernd sehr wesentliche Veränderungen in ihren Eigenschaften erfährt.

II. *Mischungen mit kohlensaurem Kalk.* Da neben dem Quarzsande als häufigstes Magerungsmittel der Ziegel- und Töpferthone der kohlensaure Kalk auftritt, und letzterer gerade für Töpfereizwecke noch speciell eine erhebliche Rolle für sich in Anspruch nimmt, wurde eine zweite Versuchsreihe der Magerung mit kohlensaurem Kalk gewidmet. Dabei wurde derselbe Senftenberger Schlämmthon angewandt, wie bei den Magerungsversuchen mit Quarzsand. Der kohlensaure Kalk wurde dem Thon in Form von Kreide incorporirt, und zwar wurde dieselbe zu diesem Behufe geschlämmt und nur der Theil zur Magerung verwandt, der bei einer Stromgeschwindigkeit von 0,18 Millim. in der Secunde überging, d. h. nur Korngrössen, deren Durchmesser eine Maximalgrösse von 0,01 Millim. nicht übersteigt. Die Brennversuche sind in analoger Weise ausgeführt, wie bei den durch Quarzsand gemagerten Proben. Für das Verständniss der Tabellen erübrigt es noch zu sagen, dass das am Kopfe der Tabelle befindliche K mit einem Exponenten jedesmal eine Probe bezeichnet, die auf 100 Gewichtstheile Senftenberger Thon, wie er oben näher bezeichnet wurde, eben so viel Gewichtstheile der geschlämmten Kreide enthält, als der Exponent von K angiebt. Aus den Versuchen wurden in vier Brennstufen nachstehende in Tabelle V zusammen-

stellte Rohzahlen gewonnen. Die Tabellen haben dieselbe Einrichtung und Bedeutung wie oben bei den Versuchen mit Quarzsand. (Siehe Tabelle V.)

Rechnet man diese Zahlenwerthe in analoger Weise um, wie es oben beim Quarzsande geschehen ist, so ergiebt sich (siehe Tabelle VI):

Tabelle

	K^0			K^{10}			K^{20}			K^{30}		
	Gewicht in Grammen	Maass in Millimeter	Mit Wasser in Grammen	Gewicht in Grammen	Maass in Millimeter	Mit Wasser in Grammen	Gewicht in Grammen	Maass in Millimeter	Mit Wasser in Grammen	Gewicht in Grammen	Maass in Millimeter	Mit Wasser [illegible]
Nach dem	28,99	82,90		31,84	88,90		34,00	89,60		35,98	90,30	
I. Dunkelrothglut	26,70	82,90	31,48	29,14	88,80	17,47 Torso	31,17	89,60	37,04	32,86	90,40	[illegible]
II. Rothglut	26,56	82,25	31,09	14,27	87,60	16,08	29,12	88,00	33,22	26,57	88,85	[illegible]
III. Helle Rothglut	26,48	78,25	28,50	14,25	86,00	15,13	29,08	87,85	32,75	26,52	88,70	[illegible]
IV. Hellste Rothglut	26,48	77,45	27,60	14,25	86,00	14,96	29,08	87,80	32,78	26,52	88,60	[illegible]

Tabelle

	K^0			K^{10}			K^{20}			K^{30}		
	Gewichtsverlust in Proc.	Schwindung in Proc.	Gew. des Wassers in Proc.	Gewichtsverlust in Proc.	Schwindung in Proc.	Gew. des Wassers in Proc.	Gewichtsverlust in Proc.	Schwindung in Proc.	Gew. des Wassers in Proc.	Gewichtsverlust in Proc.	Schwindung in Proc.	Gew. des Wassers [illegible]
I. Dunkelrothglut	7,89	0	17,90	8,48	0	?	8,32	0	18,83	8,67	+ 0,11	[illegible]
II. Rothglut	8,38	0,78	17,06	?	1,35	12,68	14,35	1,78	14,08	?	1.61	[illegible]
III. Helle Rothglut	—	5,61	7,63	?	3,15	6,17	14,47	1,95	12,62	?	1,77	[illegible]
IV. Hellste Rothglut	—	6,57	4,23	—	3,15	4,98	—	2,01	12,72	—	1,88	[illegible]

Diese Tabelle gewährt nun ein ziemlich anschauliches Bild von den Vorgängen, die sich in den einzelnen Proben während der verschiedenen Brennstadien vollzogen haben. Die Columne, die den Glühverlust in Procenten angiebt, lässt erkennen, wie weit der Brennprocess in jeder der vier Brenn-

	K40		K50			K60			K70			K80		
Grammen	Maass in Millimeter	Mit Wasser in Grammen	Gewicht in Grammen	Maass in Millimeter	Mit Wasser in Grammen	Gewicht in Grammen	Maass in Millimeter	Mit Wasser in Grammen	Gewicht in Grammen	Maass in Millimeter	Mit Wasser in Grammen	Gewicht in Grammen	Maass in Millimeter	Mit Wasser in Grammen
,10	82,80		33,31	78,15		28,41	77,85		38,53	79,70		35,73	83,60	
,00	82,95	27,49 Torso	30,88	78,20	36,69	26,41	78,05	31,00	36,18	79,90	42,12	33,57	83,75	39,14
,70	80,75	22,03	26,91	73,85	28,11	22,57	74,65	23,91	29,96	75,55	32,69	27,71	77,60	29,15
,62	80,70	22,48	26,64	74,00	29,24	22,29	74,75	25,40	29,73	75,80	34,74	27,17	77,85	30,12
,62	80,60	22,30	26,64	74,00	29,58	22,29	74,75	25,48	29,73	75,80	34,74	27,17	77,95	30,47

	K40		K50			K60			K70			K80		
lust in Proc.	Schwindung in Proc.	Gew. des Wassers in Proc.	Gewichtsverlust in Proc.	Schwindung in Proc.	Gew. des Wassers in Proc.	Gewichtsverlust in Proc.	Schwindung in Proc.	Gew. des Wassers in Proc.	Gewichtsverlust in Proc.	Schwindung in Proc.	Gew. des Wassers in Proc.	Gewichtsverlust in Proc.	Schwindung in Proc.	Gew. des Wassers in Proc.
,39	+ 0,18	?	7,29	+ 0,06	18,81	7,04	+ 0,25	17,38	6,09	+ 0,25	16,42	6,04	+ 0,18	16,59
	2,47	6,42	19,21	5,50	4,46	20,55	4,11	5,93	22,24	5,21	9,11	22,44	7,18	5,19
	2,54	9,02	20,02	5,31	9,76	21,54	3,98	13,95	22,84	4,89	16,85	23,96	6,88	10,85
	2,65	8,14	—	5,31	11,03	—	3,98	14,31	—	4,89	16,85	—	6,76	12,14

stufen vorgeschritten ist. Man sieht, dass in Stufe I., also bei Dunkelrothglut, der grösste Theil des chemisch gebundenen Wassers aus der ungemagerten Thonprobe entwichen, und dass aus den anderen Proben zugleich ein geringer Bruchtheil Kohlensäure ausgetrieben ist. In Stufe II. also bei Rothglut ist der grösste Theil der Kohlensäure verjagt, in Stufe III. bei heller Rothglut ist vollends der letzte Rest Kohlensäure entwichen, in Stufe IV. ist kaum ein Gewichtsverlust vorhanden, doch documentirt sich die höhere Temperatur durch die Zunahme der Schwindung an der ungemagerten Probe.

Aus den Magerungsversuchen des Verf.'s mit kohlensaurem Kalk ergiebt sich also, dass derselbe, in einer bestimmten Menge in feiner Korngrösse einem Thone beigefügt, die Schwindung im Ofenfeuer bis auf ein sehr geringes Maass herabsetzt, so dass damit zugleich dem Scherben eine gewisse Unveränderlichkeit an Ausdehnung und Porosität innerhalb ziemlich weit auseinanderliegender Temperaturen gesichert wird.

Ueber Steinzeug mit Feldspathmasse giebt E. Salvétat[1]) höchst beachtenswerthe Mittheilungen. Durch die Einführung von Feldspath in die Steinzeugmasse haben die Fabrikanten eine beträchliche Ersparniss erzielt. Die Brenntemperatur wird dadurch erniedrigt; die Versinterung des Feldspathes ist minder kostspielig als diejenige der Chamotte, an deren Stelle als antiplastischer Stoff jenes Mineral tritt. Indem man Kaolin hinzufügt, um die Quantität des plastischen Thones zu verringern, wird der Masse mehr Dichtigkeit und Weisse gegeben, und das Reissen vermindert. Man findet sehr häufig unreine Porcellanerden, die eine solche Menge von Eisenoxyd enthalten, dass sie zur Porcellanfabrikation nicht verwendet werden können. Beim Schlämmen dieser Porcellanerden bleibt ein Rückstand von schmelzbarem Sand, welcher sehr gut zu verwenden ist und eine ausgezeichnete Steinzeugmasse liefert. Bei den Versuchen über diesen Gegenstand muss man der Plasticität des Thones, welche der Herabminderung bedarf, Rechnung tragen; ebenso muss der beim Brennen anzuwendende Hitzegrad im Auge behalten werden, damit man nicht zu viel Flussmittel in die Masse einführe. So würde z. B. eine Mischung von

66 Theilen Sand aus sandigem Kaolin und
33 „ feuerfestem plastischen Thon,

wenn man die daraus fabricirten Objekte in einem Porcellanofen brennen wollte, viel zu leicht schmelzbar sein; in einem Ofen zum Brennen feiner Fayence-Geschirre oder weichen französischen Porcellans würde sie dagegen ein ausgezeichnetes Geschirr liefern können.

Eine Mischung, bestehend aus

100 Theilen Kaolinsand und
120 „ rohem Thon,

würde aber ausgezeichnete Resultate geben, wenn man, ohne Veränderung der chemischen Zusammensetzung, einen Theil des rohen, ungebrannten

1) Salvétat, Monit. de la céramique 1874 p. 201; Bullet. de la soc. d'encouragement 1874 Mars p. 117; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1295.

Thones durch eine ebenso grosse Menge von gebranntem Thon ersetzte. Das Verhältniss der Mischung schwankt je nach der grösseren oder geringeren Plasticität, welche der benutzte Thon besitzt. Ausserdem ist nicht zu übersehen, dass die Plasticität, welche eine Masse besitzen muss, von der Arbeitsmethode abhängt.

Das Steinzeug, welches mit Beimischung von Feldspath hergestellt ist, kann schon allein durch das Brennen eine Art von Lüster erhalten, so dass es den Anschein gewinnt, als wäre eine Glasur aufgetragen. In vielen Fällen werden jedoch Glasuren angewendet.

α) Alkali- und kieselsäurehaltige Glasur für feldspathhaltiges Steinzeug. Die Steinzeuggeschirre mit Salzglasur können als Typus dieser Geschirre dienen, die sich sogar zu gewissen Kunstgegenständen eignen. Sie empfangen nur eine ganz ausserordentlich dünne Glasur, welche die Reliefs verzierter Gegenstände nicht verschmiert, wobei es allerdings vorkommt, dass die Glasur sich nicht gleichmässig vertheilt. Um eine solche Glasur zu erhalten, braucht man nur gegen Ende des Brandes Salz auf den Herd, resp. in den Ofen zu werfen; dieser füllt sich dann mit Salzdämpfen an, welche sich bei Berührung mit der Kieselerde zersetzen.

β) Bleiglasur für feldspathhaltiges Steinzeug. Man kann das feine Steinzeug auf dieselbe Art, wie mit Salz, mit Bleioxyd durch Verflüchtigung überziehen; man setzt die Stücke in Kapseln ein, welche inwendig mit kohlensaurem Kali und Bleioxyd in Form von Bleiweiss, Mennige, Bleiglätte oder Bleigelb ausgestrichen sind. Man kann auch, und dies ist die am meisten übliche Methode, Krystallglas, welches pulverisirt ist, auf die Stücke auftragen, indem man dieselben eintaucht oder damit begiesst; auch setzt man wohl der Glasur als Flussmittel schwefelsauren Baryt (Schwerspath) hinzu. Eine gebräuchliche Zusammensetzung in der renommirten Fabrik Keramis in Belgien ist folgende: Man frittet in Glashäfen folgende Mischung:

Ungeschlämmtes Kaolin . .	10	Theile
Quarzsand	10	„
Feldspath	16	„
Kohlensauren Kalk . . .	15	„
Kohlensaures Natron . . .	30	„

Dann schmilzt man auf dieselbe Weise zusammen

Obige Fritte	100	Theile
Bleiweiss	35	„
Feldspath	50	„

und zerreibt sie.

Um eine bläuliche Färbung, welche im Handel der gelblichen vorgezogen wird, zu erreichen, fügt man der Masse eine verhältnissmässig geringe Quantität von durch Kobaltoxyd gebläuter Fritte in Suspension bei.

γ) Zinnglasur für feldspathhaltiges Steinzeug. Bei gewissem chinesischen Steinzeug, welches eine durch Zinnoxyd hervorgebrachte undurchsichtige Glasur trug, fand der Verf. ein Beispiel der Fabrikation harter feldspathiger Töpferwaaren mit Zinnglasur. Das Ansehen dieses Steinzeuges, welches sehr

viel Aehnlichkeit mit harten Töpferei-Produkten zeigte, überzeugte ihn, dass dessen Masse feldspathhaltig sei, und dass der Unterschied zwischen diesen Produkten und dem echten Porcellan nur in der Reinheit der Porcellanerde liege, welche in diesem Falle mit einer sehr grossen Quantität von Eisenoxyd verunreinigt sei. Letzteres, indem es nicht aufgelöst, sondern zwischengelagert ist, entzieht der Mischung ihre Transparenz. Diese Annahme hat sich bestätigt durch eine Analyse, welche von dieser Mischung gemacht wurde; dieselbe ergab in dieser Mischung 3,5 Proc. Kali und Natron. Es bilden diese Produkte den Uebergang vom Steinzeug zum eigentlichen echten Porcellan.

D. Jugler[1]) lieferte eine Beschreibung der Porcellan- und Majolikafabrik Ginori zu Doccia bei Florenz.

Untersuchung eines englischen Porcellans[2]). Das Untersuchungsobjekt war ein kleiner, aus drei mit einander verschlungenen Füllhörnern gebildeter Blumenständer, dessen Masse sich durch eine ausserordentliche Transparenz und untadelhafte Weisse auszeichnete. Der Ursprungsort desselben ist Burslem in England. Das Aussehen desselben, die an Milchglas erinnernde Beschaffenheit der Masse, die ausserordentlich dünne, glänzende und irisirende Glasur liessen das Material als ein sogenanntes weiches Porcellan oder Frittenporcellan erkennen. Bei der Feinheit der bleihaltigen Glasur konnte dieselbe nicht von dem Scherben getrennt werden; das Resultat der Analyse dürfte jedoch hierdurch nicht wesentlich getrübt werden, da die Glasur nur einen sehr geringen Bruchtheil des Ganzen ausmacht. Die Masse enthielt:

Kieselsäure	61,72	Proc.
Thonerde	26,24	"
Eisenoxyd	0,83	"
Kalk	0,05	"
Magnesia	0,10	"
Kali	7,74	"
Natron	2,69	"
Phosphorsäure	0,35	"
Bleioxyd	0,52	"
	100,24	Proc.

In dieser Zusammensetzung fällt besonders der grosse Gehalt an Alkalien in die Augen, welcher entweder durch eine sehr feldspathreiche Masse oder durch Zuführen einer Fritte erzielt ist. Die Behandlung eines Materiales, welches durch den grossen Alkaligehalt eine grosse Leichtschmelzbarkeit besitzt, wird in demselben Maasse schwieriger, als dasselbe durch erhöhte Transparenz an Schönheit zunimmt und deshalb Anlass giebt, dass man Gegenstände von geringer Scherbenstärke daraus formt. Beim Brennen des

1) D. Jugler, Mittheil. der Gew.-Vers. zu Hannover 1873 p. 291; Chem. Centralbl. 1874 p. 86; Seger's Notizbl. 1874 Nr. 2 p. 197.

2) Deutsche Töpfer- u. Ziegler-Zeit. 1874 Nr. 9; Seger's Notizbl. für Thonwaarenfabrikation 1874 Nr. 2 p. 193; Polyt. Centralbl. 1874 p. 602.

weichen Porcellans verfährt man in Worcester etc. in der Weise, dass die Gegenstände gleich beim ersten Feuer, im unglasirten Zustande, so weit erhitzt werden, dass sie hart und transparent werden, und dass sie bei einem zweiten, schwächeren Brande, dessen Temperatur nicht so hoch ist, dass eine Erweichung eintritt, die verhältnissmässig leichtflüssige bleihaltige Glasur erhalten. Damit nun ein Zusammensinken der Gegenstände beim ersten Brande verhütet werde, werden dieselben nicht frei in die Kapseln eingestellt, sondern diese werden ganz und gar mit feinem Feuersteinpulver angefüllt, und dadurch der Einsatz vor jeder Verwerfung geschützt. Nur auf diese Art ist es möglich, jene kostbaren Geschirre von der Scherbendicke einer Eierschale ohne entstellende Formveränderung bis zur vollen Erweichung der Masse zu brennen.

Ueber eine weisse durchscheinende Biscuitmasse macht Paul Weiskopf[1]) folgende Mittheilung. Derselbe hat Versuche zur Erzeugung einer weissen, durchscheinenden Biscuitmasse angestellt und eine schöne, gut formbare Masse, die im Feuer gut steht, erhalten, indem er reinsten, weissen, norwegischen Feldspath auf das Feinste pulverisirte und mit so viel recht gut gefaultem Karlsbader Thon mischte, als eben genügend war, den Feldspath plastisch zu machen. Soll die Masse fettglänzend und leichter schmelzbar werden, so versetzt man sie mit ein wenig Knochenmehl. Die Mischungen, welche die besten Resultate lieferten, waren folgende:

	Sattes mattes Biscuit	Durchscheinendes Biscuit	Perlmasse
Thon	1	1	1
Feldspath	6	8	9
Knochen	—	0,25	0,6—0,7.

Mosaikplatten. H. Seger[2]) (in Berlin) hat, wie er mittheilt, zwei aus einer spanischen Fabrik stammende Mosaiksteinchen von grosser Schönheit und Reinheit der Farbennüance untersucht, von denen das eine himmelblau, das andere chocoladenbraun gefärbt war. Diese Steinchen, welche für die Herstellung von Mosaiken für bautechnische Zwecke bestimmt sind, stellen kleine, 9 Millim. dicke, dreieckige Plättchen dar; sie sind augenscheinlich, nach ihren scharfen Kanten zu urtheilen, in metallenen Formen gepresst; die Oberfläche stellt ein rechtwinkliges Dreieck dar, so dass je zwei, mit ihren längsten Seiten aneinander gelegt, ein Quadrat von 2,5 Centim. bilden. Dieselben sind unglasirt und bestehen im Bruch aus einer muschelig dicht und glänzend brechenden Porcellanmasse. Die chemische Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

---

1) Paul Weiskopf, Sprechsaal, Organ für die Porcellan-, Glas- u. Thonwaaren-Industrie 1874 Nr. 20; Dingl. Journ. CCXII p. 529; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1052.

2) H. Seger, Deutsche Töpfer- u. Ziegler-Zeit. 1874 p. 128; Dingl. Journ. CCXII p. 255; Polyt. Centralbl. 1874 p. 333; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 175.

	blaues Steinchen	braunes Steinchen
Kieselsäure	62,37 Proc.	60,38 Proc.
Thonerde	23,17 „	21,82 „
Kalk	0,98 „	1,23 „
Magnesia	Spuren	2,04 „
Kali	5,18 „	4,06 „
Eisenoxyd	0,96 „	7,72 „
Manganoxydul . . .	— „	3,58 „
Zinkoxyd	6,61 „	— „
Kobaltoxydul . . .	0,54 „	— „
Phosphorsäure . . .	0,31 „	Spuren
	100,12 Proc.	100,83 Proc.

Die für diese Plättchen benutzte Grundmasse ist, nach dem zwischen Kieselsäure und Thonerde obwaltenden Verhältniss zu schliessen, aus einem Gemenge von Kaolin, Feldspath und Quarz, wie die meisten Porcellanmassen es aufzuweisen haben, zusammengesetzt, welchem die färbenden Substanzen zugesetzt sind, und zwar sind diese für das blaue Plättchen, wie aus dem hohen Kaligehalt desselben unzweideutig hervorgeht, Smalte, für das braune ein Gemenge von Eisen- und Manganoxyd oder ein sehr eisenhaltiger Braunstein gewesen. Den sonst noch in geringer Menge vorhandenen Stoffen ist sicher keine grosse Bedeutung beizulegen, sondern sie sind wohl als Verunreinigungen der angewendeten Rohmaterialien zu betrachten; auffallend ist jedoch bei der blauen Masse der ziemlich beträchtliche Gehalt an Zinkoxyd. Es mag vorläufig dahin gestellt bleiben, ob dasselbe im Stande ist, dem Kobaltoxydul gegenüber verändernd auf die Nüance einzuwirken (wie es bei dem aus 88 Theilen Zinkoxyd und 12 Theilen Kobaltoxydul bestehenden Rinmann'schen Grün der Fall ist, d. Redact.), oder ob es hier als Flussmittel aufzufassen ist.

Constantin[1]) empfiehlt ein Verfahren der Glasirung von Töpferwaaren. Dem Verf. fielen die häufigen Vergiftungsfälle durch den Gebrauch bleiglasirter Töpferwaaren auf, und er suchte nach einem Mittel, die durch ihre Glasur der Gesundheit gefährlichen Geschirre, welche in der Umgegend von Brest angefertigt werden, zu beseitigen, nämlich durch besser glasirte zu ersetzen. Er schlug zu diesem Zweck ein neues Verfahren der Glasirung vor, welches seit 6 Monaten in den auf primitivem Standpunkte stehenden Werkstätten der Bretagne ohne Veränderung der Masse, ohne Vermehrung der Unkosten und ohne Veränderung der Brennöfen und des Brennmaterials in Anwendung ist. Constantin wendet für die Glasur folgende Mischung an:

Natronwasserglas (50procentiges)	100	Theile
Mennige	25	„
Fein zerriebene Kieselsäure . .	10	„

Man mischt innig, und wenn der Gegenstand genügend verglüht ist,

1) Constantin, Bullet. de la soc. d'encouragement 1874 Mars p. 105; Chemic. News 1874 XXIX Nr. 753 p. 197; Deutsche Töpfer- u. Ziegler-Zeit. 1874 Nr. 6; Württemb. Gewerbebl. 1874 Nr. 17 p. 200; Polyt. Centralbl. 1874 p. 466; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 188.

trägt man die Glasur mit Hülfe eines Pinsels auf die Innenseite auf, entweder nur eine Schicht oder nach 12 Stunden noch eine zweite Schicht. Man brennt dann, wie gewöhnlich. Man kann die Fabrikation noch dadurch vervollkommnen, dass man der Mischung noch etwas pulverförmige Kieselsäure hinzufügt. Salvétat hat die nach diesem Verfahren glasirten Waaren geprüft, und er konnte dabei den früheren, allerdings nach einem ganz primitiven Verfahren glasirten Waaren gegenüber einen wesentlichen Fortschritt constatiren. Die alte, sehr vergängliche Bleiglasur giebt an gewöhnlichen Essig schon in der Kälte, besonders aber in der Wärme eine erhebliche Quantität Bleioxyd ab, während diese Silicatglasur in Berührung mit einer 8procentigen Lösung von Essigsäurehydrat weder in der Kälte noch in der Wärme eine merkliche Veränderung zeigt; auch nimmt Fett von der letzteren keinen üblen Geschmack an. Vergleichende Versuche, die mit vollkommneren Glasuren angestellt wurden, welche man in gewissen anderen Gegenden Frankreichs, z. B. in Orleans, zur Anwendung bringt, haben dahin geführt, die mit denselben glasirten Waaren vom gesundheitlichen Standpunkt ebenfalls für den neuen Produkten nachstehend zu erklären.

Peyrusson[1]) (in Limoges) liess sich in Frankreich ein Brevet auf die Herstellung keramischer Farben geben. Das Wesentliche besteht darin, dass man die betreffenden Metalloxyde in Form harzsaurer Verbindungen in Lavendel- oder Spieköl oder in Schwefelkohlenstoff löst. (Im Princip nicht neu und längst schon angewendet, d. Redact.) Dumas[2]) (in Paris) will (nach einem französischen Brevet) die keramischen Farben (Muffelfarben) fein gerieben und *en pâte*, und zwar mit Honig, Stärkezucker, Hausenblase, Albumin oder Glycerin angerieben in den Handel gebracht wissen. Er will dadurch die ätherischen Oele ersparen.

Die auf der Wiener Weltausstellung von 1873 ausgestellt gewesene Thonröhrenpresse von Sachsenberg[3]) hat folgende Einrichtung[4]). Sie dient zur Fabrikation von Thonröhren bis zu einem Durchmesser von 32 Zoll (80 Centim.). Diese Maschine besteht aus einer Thonschneidemaschine, welche in einer Vertiefung im Boden aufgestellt ist. Dieser Theil der Maschine enthält eine horizontale Welle und spiralförmig gebogene Messer. Diese Welle wird durch geeignete Zahnräder getrieben. Der Thon aus dieser Maschine wird durch eine Oeffnung in eine Grube entleert, in welcher die untere Trommel eines Elevators sich dreht. Die obere Trommel wird durch eine Schraube ohne Ende und eine Riemenscheibe in Bewegung gesetzt. Die endlose Kette des Elevators trägt in gewissen Zwischenräumen consolenartige Träger, welche die Thonklumpen, die aus der Thonschneidemaschine kommen und von einem Arbeiter in passender Grösse zugeschnitten

---

1) Peyrusson, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 7 p. 335.
2) Dumas, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 11 p. 524.
3) Engineering 1874 February p. 158; Polyt. Centralbl. 1874 p. 430.
4) Eine mit Abbildung versehene Beschreibung der Sachsenberg'schen Thonröhrenpresse findet sich ferner im Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. Braunschweig 1874 Bd. II p. 148; vergl. ferner E. Teirich's Bericht über diese Presse, Dingl. Journ. CCXIV p. 114.

werden, nach der obersten Plattform der Maschine heben. Dort werden sie dicht neben der eigentlichen Röhrenpresse abgegeben.

Diese Presse besteht aus zwei grossen gusseisernen Walzen. Diese werden durch Zahnräder bewegt und liefern den Thon in einem continuirlichen Strom in den Recipienten, bis er aus dem Mundstück desselben heraustritt. Die vier Säulen, welche die Plattform der Maschine tragen, sind an ihren inneren Kanten mit Winkeleisen versehen, welche als Führungen für den Tisch dienen. Letzterer trägt an jeder Ecke eine kleine Rolle, die mit einem V-förmigen Einschnitt versehen ist, um sich an dem Winkeleisen fest anlegen zu können. Der Tisch ist durch zwei Gewichte ausbalancirt; diese Gewichte hängen in einer zu diesem Zwecke gemachten Grube. An der unteren Seite des Tisches sind zwei verticale Säulen angebracht, die am unteren Ende in einem horizontalen Rahmen endigen, dessen Enden an Führungen gleiten, welche an den Seiten der Grube angebracht sind. An den Seiten der Säulen sind zwei Zahnstangen angebracht. In gleicher Höhe ungefähr mit dem Fussboden befindet sich eine horizontale Welle mit zwei Getrieben, welche in Zahnstangen eingreifen. Am Ende der Welle befindet sich ein konisches Rad, welches durch ein zweites dergleichen getrieben wird, dem die Bewegung durch die verticale Welle und eine Handkurbel mitgetheilt wird. An dem anderen Ende der Kurbelwelle sitzt noch ein kleines Bremsrad, welches durch den Hebel augenblicklich festgestellt werden kann. Diese Einrichtung dient dazu, den Tisch zu heben und zu senken und um den Thon gut gegen den Kern, der aus Holz gefertigt ist, zu pressen. Das Mundstück der Form ist von grösserem Durchmesser und nach der Form des Muffes am Rohre gebildet, welcher die Form des Kernes entspricht.

Die Arbeit mit der Presse erfolgt nun auf folgende Weise. Der von den Walzen zugeführte Thon wird durch das Mundstück der Presse gedrückt und füllt den ringförmigen Raum zwischen dem Kern der Form und dem Mundstück an. Der Tisch ist dabei für einige Secunden festgestellt. Dann wird der Tisch herabgelassen, der Thon folgt ihm und füllt die Form aus, bis die geeignete Länge erreicht ist. Dann wird er mittelst eines Drahtes abgeschnitten. Der Tisch wird dann noch weiter herabgelassen, und die neu gebildete Röhre auf einen Karren gelegt und zum Brennen weiter transportirt. Die Presse kann verwendet werden zur Herstellung von Röhren von verschiedenem Durchmesser. Sie liefert 500 bis 600 Längen von $3^1/_4$ Zoll (8,1 Centim.) Durchmesser. Natürlich nimmt diese Zahl ab mit der Weite der Röhren. Eine 6pferdige Dampfmaschine genügt zum Betriebe der ganzen Maschine, also des Thonschneiders, Elevators und der Presse. Drei Arbeiter sind für die Bedienung nöthig. Der Preis der completen Einrichtung ist an Ort und Stelle etwa 300 Pfd. Sterl.

Die von Morand erfundene und von Derham in Leeds ausgeführte und sehr zu empfehlende Morand'sche Ziegelmaschine ist im *Engineering* [1]) ausführlich beschrieben. Die Beschreibung ist durch Abbildungen

1) Engineering 1873 Nov. p. 415; Polyt. Centralbl. 1874 p. 31.

erläutert. Dieselbe Maschine ist auch von H. Fischer[1]) (in Hannover) geschildert worden.

R. F. L. Jenner[2]) (in Kidwelly, Süd-Wales) liess sich (für England) ein Patent geben auf die Fabrikation feuerfester Ziegel. Bei der üblichen Methode der Darstellung wird dem Thone eine kleine Menge Kalk zugesetzt, um die Thonerdepartikelchen besser mit einander zu verbinden und das Backen zu begünstigen. Besser sei es, den Kalkzusatz wegzulassen und einfach den geschlämmten Thon in der Ziegelbildung einem hohen Druck zu unterwerfen, welcher gestatte, dass die Ziegel direct in den Ofen gebracht und gebrannt werden können. Wiborgh[3]) beschreibt die Fabrikation der Dinasteine[4]), ohne indessen etwas Neues zu bringen.

Das vor mehr als 20 Jahren von Barreswil in Vorschlag gebrachte plastisch bleibende Gemenge von Thon und Glycerin tauchte auf der Wiener Weltausstellung des Jahres 1873[5]) unter dem Namen Plastilina wieder auf.

---

1) H. Fischer, Dingl. Journ. CCXI p. 3 u. 10. (Vergl. ferner Dingl. Journ. CCXIV p. 13.)

2) R. F. L. Jenner, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1032.

3) Wiborg, Dingl. Journ. CCX p. 269; Chem. Centralbl. 1874 p. 86.

4) Jahresbericht 1862 p. 380, 703; 1866 p. 337; 1870 p. 318; 1872 p. 411.

5) Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. Braunschweig 1874. Bd. II p. 414.

C. *Kalk, Gyps, Cement und Mörtel.*

G. Hodek[1]) construirte einen Kalkofen mit Gasfeuerung (mit Einrichtung zur Absaugung der Kohlensäure für die Zuckerfabrikation). Die Einführung der Gasfeuerung bei der Kalkbrennerei ist bekanntlich ein Verdienst Steinmann's[2]), die bisher von demselben für Zuckerfabriken construirten Kalköfen bieten aber nach Hodek gewisse Uebelstände dar. Hodek fand sich dadurch veranlasst, die Einrichtung dieser Oefen abzuändern, und veröffentlicht nun seine Construktion, welche schon vielfach nachgeahmt und erprobt wurde. Hodek wirft der alten Construktion vor Allem vor, dass sie zu schwerfällig sei und einen förmlichen Katakombenbau nöthig mache, wodurch nicht nur viel Baumaterial und Arbeit verschwendet werde, sondern auch die Arbeiter beim Ausziehen des Kalkes und besonders beim Reinigen der Roste sehr belästigt werden. Bei Hodek's Construktion, welche Fig. 65 im Verticaldurchschnitt nach der Linie *A B C* von Fig. 66, Fig. 66 im Horizontaldurchschnitt durch den Gaskanal darstellt, ist dies nicht der Fall, sondern die Arbeiter befinden sich bei allen Verrichtungen in der freien Luft. Auch ist die ganze Bauart eine viel leichtere.

Der Hauptfehler der Steinmann'schen Construktion sei nach Hodek darin zu suchen, dass die Gaskanäle unmittelbar neben dem Glühraume des Ofens vorbeigehen und deshalb sehr heiss werden. Dadurch, resp. durch den starken Temperaturwechsel bekommt das Mauerwerk viele feine Risse, und durch diese wird die äussere Luft eingesaugt, was in Verbindung mit der hohen Temperatur, welche das Gas und der Theer in den Kanälen annehmen, zur Entzündung derselben und zur Explosion Anlass giebt. Tritt ein Mal ein solcher Fall ein, so disponirt derselbe zu weiteren solchen Calamitäten; denn durch die Flamme erhitzen sich die Kanäle noch mehr, und die Sprünge im Mauerwerk erweitern sich und veranlassen dann um so eher ähnliche schädliche Vorgänge.

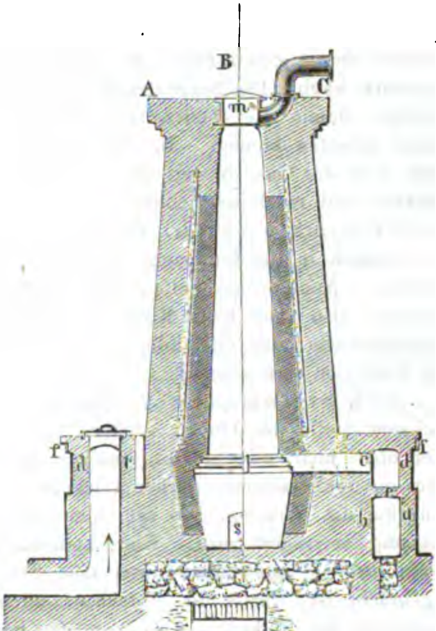
Das Heisswerden der Gaskanäle hat ferner den Nachtheil, dass sich kein Theerwasser und Theer nur zum geringen Theil absetzen kann, somit in den Ofen gelangen muss. Ueberdies kann der Theil des Theeres, welcher sich absetzt, nicht abfliessen, weil er in den Kanälen durch die Hitze zu

---

1) G. Hodek, Zeitschrift für Zuckerindustrie 1874 p. 244; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1281.
2) Jahresbericht 1870 p. 327.

dick wird; schliesslich brennt er dann bei Gelegenheit einer Entzündung aus und lässt eine koksähnliche, zerklüftete Masse im Kanal zurück, welche das Ablaufen einer Flüssigkeit erst recht unmöglich macht. Das werthvolle Theerwasser, sowie Theer selbst geht auf diese Weise ganz verloren, während bei Hodek's Construktion vom Beginn bis zum Ende der Campagne der Theer sammt Theerwasser in einem ununterbrochenen feinen Strahl (nicht blos tropfenweise) abfliesst. Die erwähnten Uebelstände häuften sich bei dem in Hodek's Fabrik aufgestellten Kalkofen zu Ende der Campagne 1869—1870 so sehr, dass er viele Wochen lang die Gaskanäle durch Einspritzung von kaltem Wasser abzukühlen genöthigt war. Er baute daher im Sommer 1871 den Ofen um und änderte vorerst die Gaszuleitung in der Weise ab, dass der Kanal, aus schwachem Mauerwerk gebildet, an allen vier Seiten frei steht. *a* und *b* bilden die Pfeiler, auf welchen das 6 Zoll starke Gewölbe *e* ruht, welches den Boden des Kanals bildet; auf diesem sind dann weiter die Seitenmauern *c* und *d* aufgestellt. Um das die Decke bildende Gewölbe zu stützen, ist um die Einfassungsmauer der eiserne Reifen *f* gezogen.

Fig. 65.



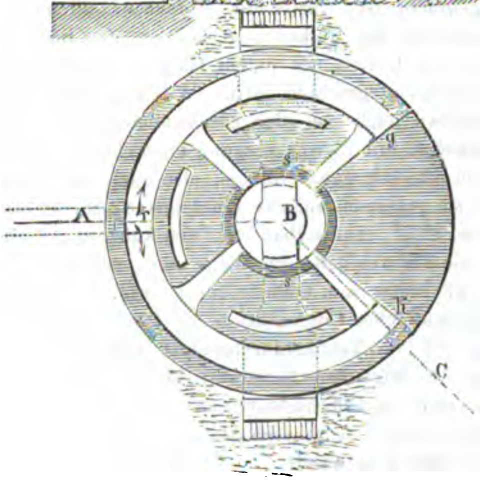


Fig. 66.

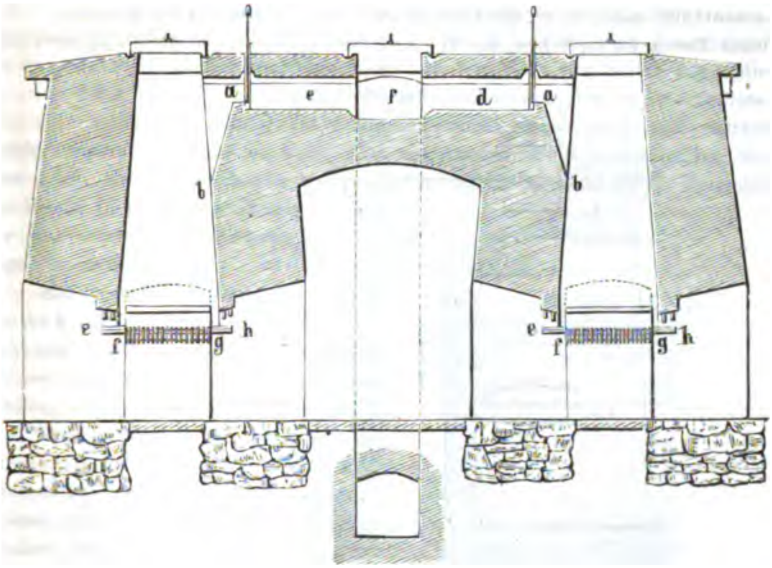
Der Kanal ist bei *g* und *k* abgemauert, so dass der Raum von *g* bis *k* (Fig. 66) todt liegt. Das Herumführen der Gase um den ganzen Ofen ist

bei so grossen Dimensionen des Kanals zur gleichmässigen Vertheilung des Gasquantums in die einzelnen Düsenöffnungen nicht nothwendig, während durch die Abkürzung des Kanals um ca. ein Viertel die Gelegenheit zum Entstehen von Undichtheiten um ebenso viel vermindert wird. Der Kanal erhielt an seiner Sohle von den letzten Düsenöffnungen bei *g* und *k* bis zur Eintrittsöffnung einen Fall von 9 Zoll, während die Decke des Gewölbes horizontal blieb. Die Sohle des Kanals ist nach der äusseren Seite desselben geneigt, damit die condensirten Flüssigkeiten sich rascher sammeln und besser ablaufen können. In diesen Kanälen, welche ganz cementirt sind, kühlt sich das Gas so weit ab, dass alles Theerwasser und der Theer sich absetzen und rasch und continuirlich abfliessen; auf diese Weise konnte Hodek täglich 6—8 Ctr. Theerwasser zu Düngungszwecken abschöpfen und gewann in der Campagne ca. 90 Ctr. dickflüssigen Theers von bester Qualität. Andererseits halten diese Kanäle sich äusserlich ganz kalt; es entstehen also auch keine Risse im Mauerwerk, dieses schliesst mithin die atmosphärische Luft vollständig aus, und dadurch wird eine jede Entzündung und Explosion vermieden.

Nach Steinmann's Vorschrift wird das Absaugrohr nicht an der höchsten Stelle des Ofens, sondern viel tiefer angebracht. Da der Ofen aber oben nicht offen bleibt, sondern geschlossen ist, am besten mittelst eines gut schliessenden eisernen Deckels ohne Charnier, so hat diese Anordnung nur die Wirkung, dass der Ofen um so viel verkürzt und dadurch seine Leistung verringert wird. Eine Anordnung, wie Fig. 65 sie ersichtlich macht, wobei unmittelbar unter dem Schlussdeckel *m* das Absaugrohr *n* angebracht ist, dürfte die einfachste und beste sein. Die Oeffnungen zum Ausziehen des Kalkes sind bei *s*. Zur Seite des Ofens befindet sich ein hölzernes Gerüst mit einem Haspel, durch welchen der Kalkstein nach der Gicht hinauf geschafft wird. Was nun die Generatoren anbetrifft, so können dieselben auch bei der beschriebenen Herstellung der Gaskanäle an dem Kalkofen, mit Zwischenlegung eines Theersammlers, angebracht sein; allein wenn man die ganze Anlage, also auch die Generatoren, in der Ausführung, wie sie praktisch am zweckmässigsten ist, erbaut haben will, so muss man diese nicht unmittelbar am Ofen anbauen, sondern isolirt, an einer Stelle, wo sie am wenigsten im Wege sind, aufstellen. In Hodek's Fabrik sind sie 23 Meter vom Ofen entfernt. Fig. 67 stellt zwei gekuppelte Generatoren Hodek'scher Construktion im Horizontaldurchschnitt durch den Gaskanal, Fig. 68 im Verticaldurchschnitt nach der Linie *E F* von Fig. 67 dar. Fig. 69 zeigt den Generator im Durchschnitt nach *A B* und Fig. 70 den Gaskanal im Durchschnitt nach *CD* von Fig. 67. Diese Figuren sind nach einem doppelt so grossen Maassstabe wie Fig. 65 und 66 gezeichnet.

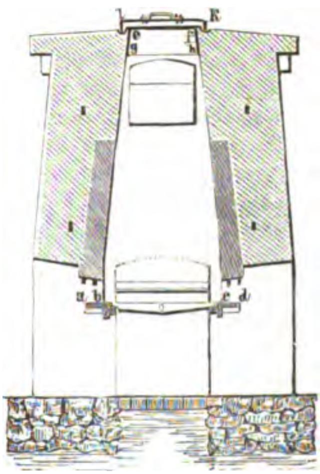
Bei dem durch Fig. 71 dargestellten Steinmann'schen Generator ist der Gasentwickelungsraum so construirt, dass es nicht möglich ist, die Innenwände desselben allenthalben von Schlacken zu reinigen, und zwar kann man dies gerade dort am wenigsten, wo die Schlacken sich am meisten bilden, nämlich an der Stelle, wo die Kohle voller Glut ist. Gerade an dieser Stelle verengt sich der Raum durch die Verschiefungen *a b* und *c d*,

Fig. 67.



und wenn man die Schlacken daselbst mit Gewalt losbrechen will, so läuft man immer Gefahr, die verschieften Ziegel heraus zu schlagen. Aus diesem Grunde muss der Arbeiter an den Punkten *b* und *d* vorbeistossen, so dass die Ecken *a* und *c* immer zuerst verschlacken; von da aus greift die Verschlackung immer weiter um sich, bis schliesslich nichts übrig bleibt, als den Generator zu entleeren und einer gründlichen Reinigung zu unterwerfen. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, hat Hodek den inneren Raum der Generatoren gleich von oben an nach unten konisch sich erweiternd angelegt, so dass man bequem mit der Schürstange von oben bis unten längs der ganzen Wand stossen kann und die Schlacken leichter loslöst und nach unten bringt, während die Kohle beim allmäligen Verbrennen in dem sich erweiternden Raume nachsinken kann, ohne hohle Räume zu bilden, wogegen sie bei der älteren Construktion sich in der Verengung stopft. Diese Verschiefungen des Entwickelungsraumes sind bei der Steinmann'schen Construktion wohl nur aus dem Grunde angebracht

Fig. 68.



worden, damit an den Rändern *b* und *d* (Fig. 71) vorbeirollende Kohle und Aschentheile nicht über die Rostkanten *e* und *f* herabfallen können. Um diesen Zweck zu erreichen, hat Hodek neben dem Roste die Gussplatten *a b*

Fig. 69.

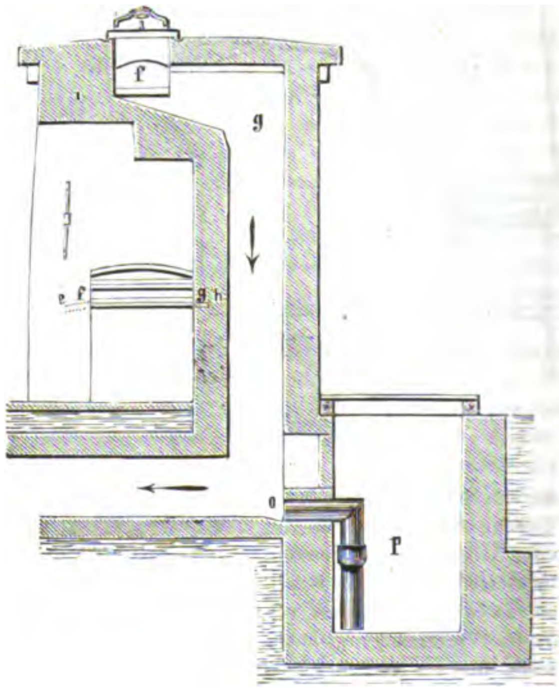


Fig. 70.

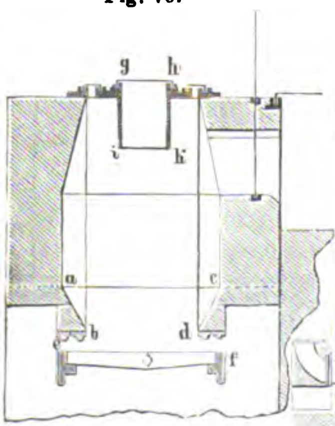
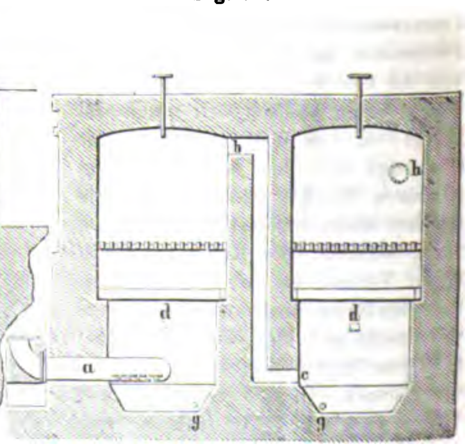
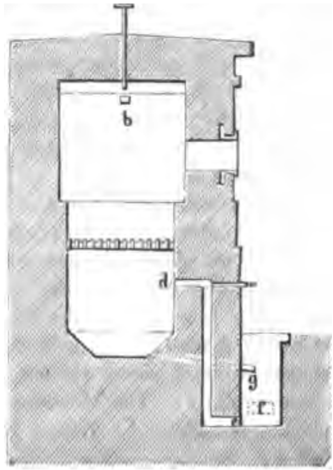


Fig. 71.



und *c* d (Fig. 69) und *e f* und *g h* (Fig. 68) angebracht, welche, wie Fig. 6*l* zeigt, über einander genietet und wie ein Rahmen in den Pfeilern *m n o p* eingemauert sind. Der zweite Vortheil der Hodek'schen Construktion sei der, dass der Schürraum, resp. der Rost, von allen vier Seiten zugänglich ist, so dass sowohl der Glühraum leicht zu beaufsichtigen und zu bedienen ist, als auch insbesondere die Schlacken leicht aufgefunden und entfernt werden können. Für den Fall, dass ein starker Wind wehen sollte, thut man gut, zwei Blechthüren in Bereitschaft zu halten, und durch Verstellen der Roste in der Windrichtung dieselben vor der einseitigen Wirkung des Luftzuges zu schützen.

Fig. 72.



Ein weiterer Vorwurf, welchen Hodek der Steinmann'schen Construktion macht, betrifft die Verwendung grosser Mengen von Eisengussbestandtheilen, sowohl beim Ofen selbst wie bei den Generatoren, wodurch die Anlage unnöthig vertheuert wird. Hodek verwendet bei den Generatoren ausser den Rosten und Rostlagern keine Gussstücke, sondern lässt die Abschlussdeckel, sowie die Schnber aus Schmiedeeisen herstellen; dieselben können dann leicht und billig in der Fabrik selbst angefertigt werden. Um den Gasentwickelungsraum am oberen Ende vor Beschädignngen zu schützen, genügt ein einfacher eingemauerter Blechkasten *e f g h* (Fig. 69), dessen obere Ränder umgebogen sind. Ebenso ist die Rinne zum Wasserschluss *i k* mit Vermeidung eines Metalles in dem Ziegelmauerwerk selbst hergestellt (resp. ausgehackt) und dann, sowie die ganze obere Fläche des Generators, cementirt. In diese Rinnen taucht dann der Deckel, welcher ebenfalls nur aus Blech hergestellt ist. Auch die Schuber, welche die Gaszuleitungen absperren, sind von Schmiedeeisen. Um zu verhindern, dass die Kohlen beim Vollschütten des Generators in den Abzugskanal fallen, zu welchem Zwecke Steinmann den Schlauch *ghik* (Fig. 71) anbringt und damit zugleich diesen Raum des Generators unnöthig ausser Wirkung setzt, hat Hodek den Kanal *ab* (Fig. 68) unter einem Winkel verschieft. Die beiden gekuppelten Generatoren können abwechselnd oder zu gleicher Zeit sich in Thätigkeit befinden. Die Abzugskanäle *c* und *d* (Fig. 68) vereinigen sich in dem gemeinschaftlichen Kanale *f*, welcher bei *g* (Fig. 70) nach abwärts geht, um, unter der Erde fortgeführt, in den Ringkanal des Kalkofens (emporsteigend) einzumünden, an welcher Stelle des Ringkanals eine Einsteigeöffnung *r* (Fig. 66) sich befindet, welche ebenfalls mittelst eines in Wasser eintauchenden Blechdeckels verschlossen wird. Dieser Kanal, in welchem sich die condensirten Flüssigkeiten sammeln, hat einen geringen Fall ($^1/_{140}$ bis $^1/_{70}$) nach dem

Punkte *o* (Fig. 70), woselbst ein 3—4zolliges Rohr, am besten von gebranntem Thon, eingemauert ist, welches bis auf etwa 4 Zoll vom Boden einer verdeckten cementirten Grube *p*, in welche die Flüssigkeiten zusammenlaufen, hinabreicht. Der Gaskanal wird an diesem seinem Ende mit Ziegeln und Lehm vermauert und behufs der Dichtung äusserlich mit Lehm angeworfen. Nach der Campagne wird dieser Verschluss heraus genommen, damit man von hier aus leichter in die Kanäle einsteigen könne. Die Generatoren selbst sind bis zur Höhe der Feuerung mit in Kalk gelegten Ziegeln hergestellt, während der andere Theil mit Lehm gemauert und mit Mörtel äusserlich verputzt ist. Die gesammten Gaskanäle sind innen gut cementirt, um die Luft vollkommen abzuhalten. Der Inhalt der Theergrube wird nach Bedarf und Zeit in Fässer ausgeschöpft, und zwar vor Allem nur das Theerwasser, bis sich eine hinreichende Menge Theer gesammelt hat, wonach auch dieser entfernt wird; nur darf man die Flüssigkeit in der Grube nie über das Ablaufrohr steigen lassen, sowie man beim Inbetriebsetzen des Ofens die Grube so weit mit Wasser füllen muss, dass die Rohrmündung darin 2 Zoll eintaucht.

Der beschriebene Kalkofen kann täglich 56—60 Ctr. gebrannten Kalk liefern. In Bezug auf den pecuniären Vortheil bemerkt Hodek, dass man bei der beschriebenen Anlage zur Herstellung des gebrannten Kalkes ebenso viel Braunkohle als sonst Koks brauche. Fig. 69 und 70 repräsentiren die gemauerten Laveurs, welche der Verf. zum Reinigen des Gases anwendet. Bei *a* strömt das Gas ein, geht durch den Kanal *b c'* in den zweiten Laveur, aus welchem es bei *h* wieder abzieht. Durch den Kanal *d e* läuft das Wasser ab in den Kanal *f*. Die Mündung des Kanales *d e* muss immer unter Wasser stehen. Mit Hülfe des Rohres *g* kann der Laveur gänzlich entleert werden.

Ed. Mategcek[1]) ermittelte den Gehalt der Kalkmilch an Aetzkalk bei verschiedener Concentration. Es scheint, dass bisher noch keine Tabellen veröffentlicht worden sind, welche den Gehalt der Kalkmilch an Aetzkalk bei verschiedener Concentration angeben, und dies dürfte in folgenden Ursachen seinen Grund haben. Die Benutzung einer Gehaltstabelle setzt immer eine bestimmte Temperatur voraus, bei welcher die Concentration ermittelt werden muss, da gleichen Dichten bei verschiedenen Temperaturen mehr oder weniger weit auseinander liegende Gehalte entsprechen. Bei einem Stoffe jedoch wie der Aetzkalk, welcher in vielen Gegenden sehr wohlfeil zu erlangen ist, und bei welchem es auf ein Mehr oder Weniger nicht so sehr ankommt, findet man es häufig zu lästig und zeitraubend, diese Bedingung einzuhalten, und ermittelt die Concentration, ohne besondere Rücksicht auf die Temperatur zu nehmen, mittelst einer Baumé-Spindel, oder, wo diese nicht vorhanden ist, auf noch einfachere und billigere Art durch Eintauchen des abgewischten Zeigefingers. So gute Dienste die letztere, von Praktikern beliebte Probe unter Umständen auch zu leisten vermag, so erfährt man dadurch doch nur, ob die Kalkmilch stärker

---

1) Ed. Mategcek, Zeitschrift für Zuckerindustrie 1874 p. 231; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1285.

oder schwächer, nicht aber, wie viel Aetzkalk z. B. in 1 Kubikfuss derselben enthalten ist, oder wie viele Kubikfuss Kalkmilch von dieser oder jener Concentration aus 1 Pfd. Aetzkalk entstehen müssen. Diese Antwort bleibt der Finger wie die Spindel schuldig. In der Praxis kommt ferner nur in den seltensten Fällen chemisch reiner Aetzkalk zur Verwendung; man verwendet vielmehr Sorten von verschiedener Reinheit, bei denen gleichen Spindelanzeigen nicht gleiche Gehalte entsprechen können. Der Gebrauch einer Spindel und der dazu gehörigen Tabelle setzt ferner voraus, dass der Aetzkalk vollkommen abgelöscht sei, und dass durch kurzes Stehenlassen den in der Flüssigkeit schwimmenden Klumpen und Sandkörnchen Zeit zum Absetzen gegönnt werde. Schon aus diesen Betrachtungen ergiebt sich, dass man von einer Tabelle, welche die den einzelnen Graden einer Senkspindel entsprechenden Aetzkalkmengen angeben soll, nicht den hohen Grad von Genauigkeit erwarten darf, den man bei einer Tabelle, welche z. B. die den specifischen Gewichten einer Zucker- oder Salzlösung entsprechenden Zucker- oder Salzgehalte angiebt, mit Recht beanspruchen darf. Alle diese Umstände wurden von dem Verf. in Berücksichtigung gezogen, als er daran ging, Tabellen auszuarbeiten, welche nicht nur die den einzelnen Baumé-Graden entsprechenden Aetzkalkmengen in Gewichtsprocenten, sondern auch angeben sollten, wie viele Maass- und Gewichtseinheiten Kalkmilch von verschiedener Concentration aus einem gegebenen Quantum Aetzkalk erhalten werden.

Da es dem Verf. ferner darum zu thun war, den zu erlangenden Werthen eine allgemeinere Geltung zu sichern, so wurde der Versuch in grösserem Maassstabe vorgenommen. Es wurden dazu 100 Pfd. sorgfältig aus einem grossen Vorrathe ausgesuchte Aetzkalkstücke in einem vorher austarirten Eisenblechgefässe von genau quadratischem Querschnitte vorsichtig abgelöscht, und nach Beendigung der Reaktion unter fortwährendem Umrühren Wasser zur Verdünnung zugesetzt. Das Nettogewicht der Mischung betrug nach dem Ablöschen 475 Pfd.; man liess dieselbe zur Abkühlung auf die Normaltemperatur längere Zeit stehen. Die Masse erschien nun ganz fest, indem sich an der Oberfläche mehr oder weniger tiefe Risse zeigten; als dieselbe jedoch gut durchgerührt wurde, verflüssigte sie sich wieder und konnte das erste Mal mit einer Baumé-Spindel auf ihre Concentration geprüft werden. Dann wurde wieder Wasser zugesetzt, gut vermischt, mit der Spindel gemessen, und so fortgefahren, bis eine Dichte von 10^0 B. erzielt war, worauf der Versuch beendet wurde. Nach jedem Wasserzusatze, resp. nach der Vermischung, wurden das Gewicht und das Volumen der Kalkmilch bestimmt, und die Ermittelung der Concentration wurde immer zwei Mal mit einer reinen, trockenen Baumé-Spindel durch vorsichtiges Eintauchen vorgenommen, wobei immer beide Anzeigen ganz gleich ausfielen.

Die Baumé-Spindel war eine von F. Jerak in Prag nach der Formel $n = \frac{144}{144 - \sigma}$ angefertigte, wie solche in Böhmen meistens im Gebrauche stehen, wobei n die Baumé-Grade und σ das specifische Gewicht bedeutet.

Der Verf. fügt die Basis des verwendeten Instrumentes deswegen hier bei, weil die im Handel vorkommenden Spindeln oft nicht unerhebliche Differenzen zeigen, und weil nach den Untersuchungen von Gerlach die einzig richtige Baumé-Spindel für schwerere Flüssigkeiten als Wasser nach der Formel $n = \frac{100(\sigma - 1)}{\sigma \cdot 0,6813}$ angefertigt werden soll. Jeder in den nachstehenden Tabellen angegebene Baumé-Grad ist gegen den Gerlach'schen um 0,193 zu hoch.

Die ermittelten Zahlenwerthe wurden in ein Coordinatensystem eingetragen, und dazu ein carrirtes Maschinenzeichenpapier mit Decimaltheilung verwendet. Da dieses Papier von jeder Länge zu haben ist, so konnten die vollen Werthe eingetragen und unter einander zu einer regelmässigen Curve verbunden werden. Dieses Verfahren bot den Vortheil dar, dass die Werthe für die zwischenliegenden, nicht ermittelten Grade am Skalennetz unmittelbar abgesehen und etwaige Versuchsfehler vermieden werden konnten.

Bei den Versuchen wurde österreichisches Maass und Gewicht benutzt, und die Tabellen wurden auch zunächst für dieses entworfen. Der Verf. hat jedoch die Tabellen auch für das jetzt allgemein angenommene metrische Maass- und Gewichtssystem umgerechnet, und in unserer Quelle sind beide Arten von Tabellen abgedruckt. Wir theilen hier blos die auf metrisches Maass und Gewicht bezüglichen Tabellen mit.

a) Tabelle I.

Grade nach Baumé	1 Hektoliter (100 Liter) wiegt Kilogrm.	Darin sind enthalten:		Gewichts-Procente Aetzkalk
		Aetzkalk Kilogrm.	Wasser Kilogrm.	
10	125,86	13,33	112,53	10,60
11	127,40	14,25	113,15	11,12
12	129,20	15,19	114,01	11,65
13	130,80	16,13	114,67	12,16
14	132,60	17,03	115,57	12,68
15	134,50	17,97	116,53	13,20
16	136,30	18,87	117,43	13,72
17	138,20	19,79	118,43	14,25
18	139,90	20,73	119,17	14,77
19	141,70	21,59	120,11	15,23
20	143,60	22,43	121,17	15,68
21	145,10	23,33	121,77	16,10
22	146,20	24,01	122,19	16,52
23	146,90	24,69	122,21	16,90
24	147,40	25,29	122,11	17,23
25	147,80	25,83	121,97	17,52
26	148,10	26,26	121,84	17,78
27	148,40	26,67	121,73	18,04
28	148,60	27,01	121,59	18,26
29	148,80	27,37	121,43	18,46
30	149,00	27,67	121,33	18,67
31	149,12	27,95	121,17	18,86

Grade nach Baumé	1 Hektoliter (100 Liter) wiegt Kilogrm.	Darin sind enthalten: Aetzkalk Kilogrm.	Darin sind enthalten: Wasser Kilogrm.	Gewichts-Procente Aetzkalk
32	149,24	28,19	120,05	19,02
33	149,34	28,45	120,89	19,17
34	149,44	28,68	120,76	19,31
35	149,54	28,91	120,63	19,43
36	149,64	29,13	120,51	19,53
37	149,70	29,33	120,37	19,68
38	149,78	29,49	120,29	18,72
39	149,86	29,65	120,21	19,80
40	149,90	29,79	120,11	19,88
41	149,96	29,93	120,03	19,95
42	150,00	30,06	119,94	20,03
43	150,04	30,17	119,87	20,10
44	150,08	30,29	119,79	20,16
45	150,12	30,37	119,75	20,22
46	150,14	30,47	119,68	20,27
47	150,19	30,57	119,65	20,32
48	150,24	30,66	119,58	20,37
49	150,28	30,75	119,53	20,43
50	150,32	30,83	119,49	20,48
51	150,35	30,91	119,44	20,53
52	150,37	30,99	119,38	20,57
53	150,41	31,07	119,34	20,62
54	150,43	31,13	119,30	20,66
55	150,46	31,19	119,27	20,70
56	150,49	31,26	119,23	20,74
57	150,52	31,33	119,19	20,78
58	150,54	31,37	119,17	20,82
59	150,56	31,41	119,14	20,85
60	150,58	31,47	119,11	20,89
61	150,60	31,53	119,07	20,93
62	150,63	31,57	119,06	20,97
63	150,65	31,63	119,02	21,00
64	150,67	31,68	119,00	21,03
65	150,70	31,72	118,98	21,05

β) Tabelle II.

1 Kilogrm. Aetzkalk giebt Kalkmilch von Graden nach Baumé	1 Kilogrm. Aetzkalk giebt Kalkmilch Liter	Gewicht der Kalkmilch in Kilogrm.
10	7,50	9,440
11	7,10	9,01
12	6,70	8,60
13	6,30	8,20
14	5,88	7,80
15	5,50	7,43
16	5,25	7,16

1 Kilogrm. Aetzkalk giebt Kalkmilch von Graden nach Baumé	Liter	Gewicht der Kalkmilch in Kilogrm.
17	5,01	6,92
18	4,80	6,70
19	4,68	6,51
20	4,42	6,35
21	4,28	6,18
22	4,16	6,05
23	4,05	5,92
24	3,95	5,81
25	3,87	5,72
26	3,81	5,63
27	3,75	5,56
28	3,70	5,49
29	3,65	5,43
30	3,60	5,36
31	3,56	5,31
32	3,52	5,27
33	3,49	5,22
34	3,47	5,19
35	3,45	5,16
36	3,43	5,13
37	3,41	5,10
38	3,39	5,071
39	3,37	5,05
40	3,35	5,03
41	3,34	5,01
42	3,32	5,00
43	3,31	4,98
44	3,30	4,96
45	3,29	4,95
46	3,28	4,93
47	3,27	4,92
48	3,26	4,90
49	3,25	4,89
50	3,24	4,88
51	3,23	4,87
52	3,22	4,86
53	3,215	4,85
54	3,21	4,84
55	3,205	4,83
56	3,20	4,82
57	3,195	4,81
58	3,19	4,80
59	3,185	4,795
60	3,18	4,79
61	3,175	4,78
62	3,17	4,775
63	3,165	4,770
64	3,16	4,76
65	3,15	4,75

Pavesi und Rotondi[1]) haben die Löslichkeit des Kalkes in Wasser[2]) von Neuem bestimmt und folgende Resultate erhalten:

Temperatur	Kalk in 1 Kubikcentim. Lösung	Diff. für 1°	Theile H_2O auf 1 Theil CaO
13°	0,0012717	0,000005	758
19,5°	0,0012387	0,000003	806
23°	0,0012277		814

Frühere Bestimmungen ergaben:

1 : 778	1 : 780	1 : 730
bei 16° (Dalton)	bei 18° (Bineau)	bei? (Wittstein).

W. R. Lake[3]) (in London) liess sich für E. F. A. Schott[4]) (für England) ein Patent auf die Fabrikation von Gypscement ertheilen. Anhydrit wird mit 73,5 Proc. Kalkstein oder Kreide gemischt und das Gemisch in einem Siemens'schen Puddelofen geschmolzen. Nach dem Erkalten wird die Masse gepulvert.

Wallace[5]) fand den Mörtel der grossen ägyptischen Pyramide[6]) wesentlich aus Gyps bestehend. Die Analyse ergab nämlich:

Gyps ($CaSO_4 + 2H_2O$) . . .	92,83
Kohlensauren Kalk	4,63
Kohlensaure Magnesia . . .	1,66
Thonerde u. Eisenoxyd . . .	0,24
Kieselerde	0,88
Wasser	0,07
	100,31

Auf die Bereitung von Magnesia-Cement hat die Weiss-Cement-Aktien-Gesellschaft[7]) in (?) in Frankreich ein Brevet erhalten. Fr. Knapp[8]) schrieb für den W. A. Hofmann'schen Bericht über die Wiener Weltausstellung das Referat über den gegenwärtigen Zustand der Bereitung und Anwendung des Mörtels und Cements.

L. Erdmenger[9]) hat seine Untersuchungen über Portland-Cement aus dolomitischem Kalk[10]) fortgesetzt. Seine Arbeiten betreffen zunächst die absolute Festigkeit verschiedener Cemente gegenüber

---

1) Pavesi und Rotondi, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 817; Chem. Centralbl. 1874 p. 467.

2) J. Stingl (Jahresbericht 1873 p. 713) fand das Verhältniss 1 : 762.

3) W. R. Lake, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 134; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 8 p. 377; Polyt. Centralbl. 1874 p. 334.

4) Vergl. Jahresbericht 1871 p. 504; 1872 p. 421; 1873 p. 512.

5) Wallace, Chemic. News 1873 XXVII p. 205; Bullet. de la soc. chim. 1873 XXVII p. 316; Dingl. Journ. CCXI p. 75.

6) Jahresbericht 1865 p. 358.

7) Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 11 p. 527.

8) Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. Braunschweig 1875 Bd. III. 1. Abtheil. 2. Lieferung.

9) L. Erdmenger, Dingl. Journ. CCXI p. 13; CCXIV p. 40.

10) Jahresbericht 1873 p. 514.

dem Kalkmagnesia-Portland-Cement. Der Grad der Festigkeit wächst bei den Portlandcementen mit der Abnahme des Wasserzusatzes, wie folgende Tabellen zeigen:

Tabelle I. a) Marke Nr. 3 (renommirte deutsche).

Zu 1 Maasstheil Cement wurden folgende Maasstheile Wasser gesetzt:	Absolute Festigkeit nach Kilogrm. pro Quadratcentimeter	
	nach 4 Tagen	nach 20 Tagen
0,4615	—	14,0
0,4555	10,5	—
0,4333	10,8	—
0,3846	12,8	20,1
0,3333	14,9	21,4
0,2941	16,4 16,7	22,3

b) Marke Nr. 6 (eine gangbare englische).

0,4615	8,6	9,98
0,3846	9,4	12,44
0,3333	11,9	13,98
0,2941	13,4	19,98

c) Marke Nr. 7 (eine gangbare deutsche).

0,4615	5,5	9,97
0,3846	8,5	15,8
0,3333	10,0	16,3
0,2941	11,3	17,0

Wie man sieht, ist die Marke Nr. 7 nach den ersten 4 Tagen in der Festigkeit hinter Marke 6 noch zurück, überholt dieselbe aber nach 20 Tagen in den mittleren Wassermengen. Die steigende Festigkeit bei abnehmendem Wassergehalt erklärt sich leicht dadurch, dass bei geringerem Wasserzusatz in einem bestimmten Volumen des Mörtels mehr Cement, also mehr erhärtende Substanz vorhanden ist. Derber als mit etwa 0,3846 Maasstheilen Wasser auf 1 Maasstheil Cement wird der Cement in der Praxis selten verarbeitet. Meistens hat der Cementmörtel sogar eine Consistenz, die etwa 0,4615 Maasstheilen Wasserzusatz auf 1 Maasstheil Cement entspricht. Dem Mörtelbereiter auf dem Bau würde es sehr zeitraubend und beschwerlich sein, Cement mit nur 0,3333 oder gar nur mit 0,2941 Wasserzusatz zu homogenem Mörtel durchzuarbeiten. Die Masse mit 0,2941 Wasser ist nach dem Durcharbeiten nicht mehr teigig wie bei reichlicheren Wasserzusätzen, sondern gleicht angefeuchteter Erde. In den Fällen, wo so derber Mörtel verwendbar ist (bei Gusssachen z. B., wo er in die Form gedrückt werden kann), und wegen des höheren Festigkeitsgrades gewünscht wird, werden wohl am besten geeignete Mörtelbereitungsmaschinen in Anwendung zu bringen sein. Die Verminderung des Wasserquantums zum Zwecke der Erzielung grösserer Festigkeit hat übrigens ihre Grenze, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

Tabelle II. a) Obige Marke Nr. 3 (deutsche renommirte).

Zu 1 Maasstheil Cement wurden folgende Maasstheile Wasser zugesetzt:	Absolute Festigkeit nach Kilogrm. pro Quadratcentimeter, nach 4 Tagen
0,2491	16,4 16,7
0,2666	15,0
0,2500	14,3
0,2000	13,6

b) Obige Marke Nr. 7 (deutsche gangbare).

0,2941	11,3
0,2666	9,5
0,2500	9,1
0,2000	4,5

Wiegt man ein Gefäss einmal voll Wasser, das andere Mal voll Cement, der bis zu einem bestimmten Grade zusammengerüttelt wurde, zieht hierauf (ohne Rücksichtnahme auf das Gewicht der Luft im leeren Glase sowohl als auf das der zwischen den Cementpulvertheilen befindlichen Luft) das Gefässgewicht in beiden Fällen ab, setzt das Gewicht des obigen Volumens Wasser = 1, so verhalten sich die Gewichte der obigen 3 Cemente (Nr. 3 6 und 7) zu einander wie 1,40 : 1,28 : 1,13. Die specif. Gewichte der vorliegenden 3 Cemente werden demnach ein ähnliches fallendes Verhältniss bilden. Wie ein Blick auf die obigen Tabellen zeigt, überragt hier die Festigkeit des specifisch schwersten Cementes (Marke Nr. 3) diejenige der beiden anderen Marken. Das Gewicht derjenigen Menge Cement von Nr. 3, welche das Gefäss ausfüllt, ist, wie angegeben, = 1,40. Das zulässige Minimal-Wasserquantum dieses Cementes ist = 0,2941. Ein Maasstheil Wasser erfordert demnach bei Mörtel von so derber Consistenz $\frac{1}{0,2941} = 3,4$ Maasstheile Cement d. i. $= 3,4 \,.\, 1,4 = 4,76$ Gewichtstheile Cement. Der Mörtel besteht also dann aus 1 Gewichtstheil Wasser und 4,76 Gewichtstheilen Cement, enthält demnach in 5,76 Gewichtstheilen seiner Masse 1 Gewichtstheil Wasser, d. i. $\frac{100}{5,76} = 17,3$ Proc. Wasser. Diess ist aber etwa die Wassermenge, die man gewöhnlich als chemisch gebunden im erhärteten Cement annimmt. Mehr Wasserzusatz braucht der Cement also von vornherein nicht. (Diess gilt zunächst nur für den reinen Cement, also ohne Sandzusatz.) Die Festigkeit ist bei so wenig Wasser gerade am grössten, sorgfältigste Durcharbeitung vorausgesetzt. Nimmt man zu wenig Wasser, so reicht dasselbe nicht mehr aus, alle Kalkverbindungen zu zersetzen und in den Erhärtungsprocess überzuführen. Die Festigkeit muss darnach wieder geringer werden. Man ersieht aus dem Gesagten, dass man bei Festigkeitsangaben diverser Cemente eigentlich auch stets die beim Anmachen angewandte

Wassermenge angeben muss, um die Resultate mit einander vergleichbar zu machen. Es wird also ein jeder Cement sein eigenes Minimalwasserquantum haben; dasselbe fällt zusammen mit der zum chemischen Binden nothwendigen Wassermenge.

Mit der Festigkeit der angeführten Cemente wurde die Festigkeit von *dolomitischem* Portlandcement verglichen, der im Wesentlichen folgende Zusammensetzung hatte:

Kalk	50,4 Proc.
Magnesia. . . .	20,0 „
Sesquioxyde. . .	11,1 „
Kieselsäure . . .	17,1 „

Das Verhältniss der Säurebestandtheile zum Kalk ist hier $(17,1 + 11,1) : 50,4 = 1 : 1,787$.

Es ergaben sich nachfolgende Resultate:

Tabelle III.

Zu 1 Maasstheil Cement wurden folgende Maasstheile Wasser zugesetzt:	Absolute Festigkeit nach Kilogrm. pro Quadratcentimeter.	
	nach 4 Tagen	nach 20 Tagen
0,8666	—	2,96
0,7454	—	3,18
0,6666	1,7 2,0	3,63
0,5714	—	4,74
0,5454	—	5,18 5,12
0,5000	—	5,85
0,4615	2,3	5,90
0,3846	4,4	6,50
0,3333	6,5	10,03
0,2941	4,4	—
0,2666	2,20	—
0,2500	2,12	—
0,2000	2,03	—

Das Minimalwasserquantum beträgt also hier 0,3333. Bei einer Vergleichung der eben angeführten Festigkeiten mit den Festigkeiten der Cemente Nr. 3, 6 und 7, von gleichem Wasserzusatz, zeigt sich, dass der dolomitische Cement selbst hinter den Nr. 6 und 7 noch ganz erheblich zurückbleibt. Ein erster Grund dieser Erscheinung fällt sogleich in die Augen. An Stelle von 21 Proc. Kalkverbindungen der Cemente Nr. 3, 6 und 7 stehen nämlich in dem Kalkmagnesiacement etwa 21 Proc. Magnesia. Setzt man die Menge der Kalkverbindungen in den Cementen Nr. 3, 6 und 7 = 100, und nimmt man an, dass die Magnesia gar keine Rolle im Erhärtungsprocess spiele, so würde die Festigkeit des Kalkmagnesiacementes 100 — 21 = 79 Proc., also etwa $^4/_5$ der Festigkeit der gewöhnlichen Portlandcemente betragen. In Wahrheit ist aber die Festigkeit kaum $= ^1/_2$, und zwar findet diess seine

Begründung zum Theil darin, dass der Kalkmagnesiacement beim Anmachen mit Wasser aufquillt. Da dieser Cement dabei ein mageres Aussehen behält, nicht in die Augen fallend gedeiht wie etwa sich löschender Kalk, so entgeht Einem diese Thatsache leicht. Rührt man gewöhnlichen Portlandcement und dolomitischen Cement mit einer gleichen Wassermenge an, so zeigt sich, dass der Kalkmagnesiacementmörtel stets viel steifer ist als der Mörtel von gewöhnlichem Portlandcement. Macht man z. B. obige Marke Nr. 3 mit 0,2941 Maasstheilen Wasser an und dann Kalkmagnesiacement mit soviel Wasser, dass ein Mörtel von gleicher Consistenz entsteht, so beträgt das letztere Wasserquantum annähernd 0,3846 Maasstheile. Um von diesen beiden Cementen Mörtel von gleicher Consistenz zu erhalten, bedarf man also auf 1 Maasstheil Wasser von Marke Nr. 3 $\frac{1}{0,2941} = 3,4$ Maasstheile Cement; dagegen von Kalkmagnesiacement nur $\frac{1}{0,3846} = 2,6$ Maasstheile Cement. Stellt man ganz in ähnlicher Weise wie oben bei Marke Nr. 3 das Gewicht eines Maasstheiles Kalkmagnesiacementes fest, das Gewicht des gleichen Maasses Wasser = 1 gesetzt, so ergibt sich jenes zu 1,47. Die 2,6 Maasstheile Kalkmagnesiacement wiegen demnach = 2,6 . 1,47 = 3,822. Diese 3,822 Gewichtstheile Cement erfordern 1 Maasstheil = 1 Gewichtstheil Wasser zu einem Mörtel von in Frage stehender Consistenz. In 4,822 Gewichtstheilen Mörtel ist demnach 1 Gewichtstheil Wasser enthalten, d. i. $\frac{100}{4,822} = 20,74$ Proc. Wasser. Diese Wassermenge berechnet sich theoretisch wie folgt. In dem Kalkmagnesiacement sind nur 79 Proc. Kalkverbindungen enthalten gegenüber 100 Proc. im gewöhnlichen Portlandcemente. Die zum Zersetzen der Kalkverbindungen, also auch die zum Erhärten nothwendige Wassermenge wird demnach zunächst auch nur 79 Proc. von der bei Marke Nr. 3 nöthigen Wassermenge betragen, d. i. 17,3 . 0,79 = 12,11 Proc. Es erfordern aber 20 Gewichtstheile Magnesia, um in Magnesiahydrat überzugehen, 9 Gewichtstheile Wasser, mithin bedürfen 21 Gewichtstheile Magnesia zur Hydratisirung $^{21}/_{20} . 9 = 9,45$ Gewichtstheile Wasser. Diese 9,45 Gewichtstheile zu obigen 12,11 Gewichtstheilen hinzuaddirt, ergibt 9,45 + 12,11 = 21,56 Proc. Wasser. Die Differenz zwischen dieser theoretisch berechneten und der durch den Versuch gefundenen Wassermenge beträgt demnach nur 21,56 — 20,74 = 0,82 Proc. Bei der Schwierigkeit, Mörtel von genau gleicher Consistenz herzustellen, ist diese Uebereinstimmung wohl genügend, um von Neuem darzuthun, dass die Magnesia in dem dolomitischen Portlandcement von oben gegebener Zusammensetzung in der That nur als freie Magnesia vorhanden ist und nicht etwa als Silicat oder anders, trotz der hohen angewandten Temperatur.

Machte man mit der nämlichen Quantität Wasser einmal dolomitischen Cement an, das andere Mal gewöhnlichen Portlandcement, stellte in beiden Fällen gleiche Consistenz des Mörtels her, drückte hierauf die Masse in Formen, so ergab sich dass beide Massen das nämliche Volumen ausfüllten. Von dem

gewöhnlichen Cementmörtel gingen also in die Form 1 Maasstheil Wasser und 3,4 Maasstheile Cement, von dem gleich steifen Dolomitcementmörtel aber 1 Maasstheil Wasser und nur 2,6 Maasstheile Cement. Es verhalten sich demnach bei gleicher Mörtelconsistenz die in gleichem Volumen befindlichen Cementmengen wie 2,6 : 3,4 = 0,765, die Wassermengen aber wie 1 : 1 = 1. Die Wassermengen, welche auf je 1 Maasstheil Cement erforderlich sind, um gleiche Steifigkeit der Mörtel zu erzeugen, verhalten sich (s. oben) wie $\frac{0,3846}{0,2941} = 1,307 = \frac{1}{0,765}$, welches Verhältniss die Umkehrung des vorigen ist. Die zu einer bestimmten Steifigkeit erforderlichen Wassermengen verhalten sich demnach bei den beiden in Rede stehenden Cementen, beidemale auf dasselbe Maass Cement bezogen, umgekehrt wie die Cementmengen, welche — mit gleichen Wassermengen zu Mörtel angemacht — ein bestimmtes Volumen ausfüllen. Das Verhältniss $\frac{1}{0,765}$, für welches wir der Einfachheit halber $^4/_3$ setzen wollen, gründet sich auf das Vorhandensein der 21 Proc. Magnesia. Es drückt die Festigkeitsverminderung aus, welche der Cement durch das Aufquellen, veranlasst durch die Magnesia, erleidet — abgesehen von der Festigkeitsverminderung, welche im bis zur annähernd Weissgluth erbrannten Dolomitcement die Magnesia ausserdem als auflockernde, inerte Beimischung zu verursachen scheint. Das Verhältniss $^4/_3$ könnte man demnach das Quellungsverhältniss von Portlandcement nennen, welcher 21 Proc. Magnesia enthält. Dieses Verhältniss wird mit weiterer Zunahme von Magnesia wachsen, mit deren Abnahme kleiner werden. In entsprechender Weise wird die Festigkeit des Cementes sich verringern oder grösser werden. Wollte man versuchen, wenigstens einigermaassen die Festigkeit des dolomitischen Portlandcementes aus der des gewöhnlichen Cementes zu berechnen, so könnte man etwa folgendermaassen verfahren. In 1 Volumen des Dolomitcementmörtels sind 2,6 Maasstheile Cement enthalten. Auf je 1 Gewichtstheil dieses Cementes kommen 0,21 Gewichtstheile Magnesia. Da bei der angewandten hohen Temperatur durch die Magnesia das specifische Gewicht des Cementes nicht herabgestimmt wird, kann man annehmen, dass annähernd im trockenen Cementpulver die Magnesia denselben Raum einnimmt wie die Kalkverbindungen. Es wären demnach in obigen 2,6 Maasstheilen des Cementes nur 2,6 . 0,79 = 2,0 Maasstheile Kalkverbindungen respect. die Erhärtung bedingende Substanz vorhanden. Da alle 4 Gussstücke denselben Raum einnehmen, würde sich hiernach die Festigkeit des Dolomitcementes zur Festigkeit der drei anderen Cemente zunächst verhalten wie 2,0 : 3,4, also 0,6 von der Festigkeit der letzteren betragen. Unter sonst gleichen Umständen wächst aber die Festigkeit mehr oder weniger annähernd proportional mit der Dichtigkeit desselben. Im Mörtelvolum des Dolomitcementes sind 2,6 Maasstheile, d. i. 2,6 . 1,47 = 3,8 Gewichtstheile Cement enthalten, ferner 1 Maasstheil, d. i. = 1 Gewichtstheil Wasser, zusammen also 4,8 Gewichtstheile. In den anderen drei Cementgussstücken kommen

	4,76 (Cement)	+ 1 (Wasser)	=	5,76 Gewichtstheile Mörtel		
auf 1 Volumen	4,35 „	+ 1 „	=	5,35 „	„	
	3,94 „	+ 1 „	=	4,84 „	„	

Die Dichtigkeit des Gussstückes aus Dolomitcement im Verhältniss zur Dichtigkeit jedes einzelnen Gussstückes der drei anderen Cemente würde demnach ausgedrückt durch folgende drei Brüche:

$$4{,}82/5{,}76,\quad 4{,}82/5{,}35, \text{ und } 4{,}82/4{,}84.$$

Diese Verhältnisse mit der oben gefundenen Zahl 0,6 multiplicirt, ergeben die Werthe: 0,50; 0,54 und 0,60.

Diese Zahlen 0,50; 0,54 und 0,60 würden also die Festigkeit von Kalkmagnesiacement mit 21 Proc. Magnesiagehalt ausdrücken im Verhältniss zur Festigkeit der anderen drei Cemente; und zwar gelten diese gefundenen Werthe für Mörtel gleicher Consistenz. Darnach würde die Festigkeit des Dolomitcementes von der Festigkeit des Cementes der Marke Nr. 3 etwa 0,50 betragen, von derjenigen des Cementes der Marke Nr. 6 etwa 0,54 und von der des Cementes der Marke Nr. 7 etwa 0,60. Um aber Mörtel von gleicher Consistenz zu erzielen, stellen sich in den beiden fraglichen Arten Cement etwa folgende Wassermengen gegenüber:

Wassermengen nach Maasstheilen auf 1 *Maasstheil Cement:*

Dolomit-Portlandcement mit 21 Proc. Magnesia:	Gewöhnlicher Portlandcement:
0,6666	0,4615
0,4615	0,3846
0,3846	0,2941
0,3333	0,2500
0,2666	0,2000

Die Zahlen rechts ergeben sich annähernd aus den Zahlen links, wenn man die linken Zahlen mit dem umgekehrten Quellungsverhältniss, also mit $^3/_4$ multiplicirt. Vergleicht man nun in den gegebenen Tabellen die Festigkeit von domolitischem Portlandcement mit 0,666 Wasser, mit der von gewöhnlichem Portlandcement mit 0,4615 Wasser, und so in ähnlicher Weise jeden einzelnen der obigen Posten mit seinem gegenüberliegenden, so zeigt sich, dass die Festigkeit des Kalkmagnesiacementes noch erheblich hinter der nach obiger Rechnung sich ergebenden Festigkeit zurückbleibt, dass dieselbe noch nicht $^1/_2$ von der Festigkeit gewöhnlicher Portlandcemente ausmacht. Selbst dann, wenn man die Festigkeiten bei gleichen Wassermengen einander gegenüberstellt, spricht die Sache immer noch sehr zu Ungunsten des magnesiahaltigen Cementes. Trotz dessen der Mörtel desselben dann viel derber ist als der von gewöhnlichem Portlandcement mit gleicher Wassermenge, bringt man doch bei gleich angewandten Mengen von Cement und Wasser nicht soviel Masse in die Form als von dem gewöhnlichen Cement. Es lässt auch diess sich annähernd durch Rechnung zeigen. Bei gleicher Consistenz waren von dem magnesiahaltigen Cement in 1 Volumen des Gussstückes

1 Maass Wasser + 2,6 Maass Cement = 3,6 Maasstheile.

Bei gewöhnlichem Cement waren

$$1 \text{ Maass Wasser} + 3{,}4 \text{ Maass Cement} = 4{,}4 \text{ Maasstheile}$$

in 1 Volum des Gussstückes. Sollen nun vom Kalkmagnesiacement zu 1 Maasstheil Wasser auch 3,4 Maasstheile Cement gegeben werden, so bilden $1 + 3{,}4 = 4{,}4$ Maasstheile desselben ein bestimmtes Volumen Mörtel. Von diesen 4,4 Maasstheilen gehen aber nur etwa 3,6 Maasstheile in die Form, $4{,}4 - 3{,}6 = 0{,}8$ Maasstheile müssen also noch übrig bleiben, die als Mörtel natürlich ein anderes, durch das Quellen grösseres Volumen repräsentiren als 0,8 Maasstheile der Bestandtheile. Vorher enthielt das Gussstück 2,6 Maasstheile Cement. Jetzt enthält es $\frac{3{,}6}{4{,}4} \cdot 3{,}4 = 2{,}78$ Maasstheile Cement. Die Festigkeit wird also entsprechend grösser sein.

Das Quellungsverhältniss bei 21 Proc. Magnesia war etwa $^4/_3$. Um $^1/_3$ vergrössert sich also das Volumen bei 21 Proc. Magnesia, bei 1 Proc. Magnesia demnach um etwa $\frac{1}{21{,}3} = \frac{1}{63}$ und bei $31^1/_2$ Proc. Magnesia um etwa $^1/_2$. Die Festigkeit des Cementes mit $31^1/_2$ Magnesia wird von der Festigkeit des Cementes mit 21 Proc. Magnesia rücksichtlich hierauf $\frac{^1/_3}{^1/_2} = \frac{0{,}333}{0{,}5000} = 0{,}666$ betragen. Ferner sind aber im Cement mit 21 Proc. Magnesia $100 - 21 = 79$ Proc., im Cement mit $31^1/_2$ Proc. Magnesia nur $100 - 31^1/_2 = 68^1/_2$ Proc. Kalkverbindungen vorhanden, so dass die Festigkeit des magnesiareicheren Cementes etwa $0{,}666 \cdot \frac{685}{790}$ $= 0{,}58$ von der Festigkeit des Cementes mit 21 Proc. Magnesia betrüge.

Der Portlandcement aus dolomitischem Kalk steht, wie aus Vorstehendem folgt, dem aus gewöhnlichem Kalk erzeugten in der Festigkeit sehr erheblich nach, und kann nicht gleichen Rang mit letzterem beanspruchen. Der Maurer stellt sich beim Verarbeiten einen bequemen dünnflüssigen Zustand des Mörtels her. Er wird zur Erzielung desselben bei magnesiahaltigem Kalk mehr Wasser zugeben müssen als bei gewöhnlichem Portlandcement. Da schon bei gleichem Wasserzusatz der Kalkmagnesiacement ähnlich wie mit Sand gemischter Cement hinter der Festigkeit des gewöhnlichen Portlandcementes zurückbleibt, kommt er durch den höheren Wasserzusatz noch ein zweites Mal in Betreff der zu erzielenden Festigkeit in Nachtheil. Hierzu tritt nun noch das Quellen, welches abermals die Festigkeit herabstimmt. — Bekanntlich erhält man aus dolomitischen Kalken durch schwaches Brennen und Beimischung von Thon (um etwaigem Treiben durch Kalk vorzubeugen) ganz vorzügliche Mörtel. Durch das Brennen bis zu annähernd Weissgluth erzielt man zwar ein viel dichteres Pulver; da aber der Cement als Mörtel nicht entsprechend dicht bleibt, sondern dieser Mörtel durch das Quellen der Magnesia weniger dicht ist als der Mörtel von gewöhnlichem Portlandcement, geht der durch die hohe Temperatur erzielte Vortheil des hohen specifischen Gewichtes beim Anmachen mit Wasser wieder verloren. Die Anwendung so

hoher Temperatur ist demnach zwecklos, kann vielmehr die Ursache nachtheiliger Erscheinungen werden. Es wird hiervon später noch die Rede sein. Es wird bei dieser Gelegenheit auch darauf zurückgekommen werden, dass unter Umständen doch die Festigkeit des abgehandelten Cementes nach ziemlich kurzer Zeit auf 20 Kilogrm. pro Quadratcentim. steigen kann. Die Festigkeit einer Reihe Cemente, die aus denselben Rohmaterialien, demselben Kalk und demselben Thon, nur in verschiedenen Mischungsverhältnissen, hergestellt werden können, scheint nicht nur abhängig vom Wasserzusatz sondern auch in gewissen Grenzen von der Höhe des Kalkgehaltes im Verhältniss zu den Säurebestandtheilen — demselben Verhältniss, dessen bereits früher gelegentlich des Treibens Erwähnung gethan wurde. Für stark magnesiahaltige Cemente ist dieser erwähnte Einfluss noch weiter aus folgender Tabelle ersichtlich.

Tabelle IV.

Verhältniss der Säurebestandtheile zum Kalk	1,39	1,51	1,61	1,71	1,79	1,87	1,93	2,01	2,07	2,13	2,18	2,24	Zu 1 Maasstheil Cement wurden Maasstheile Wasser zuges.
Absolute Festigkeit in Kilogramm pro Quadrat-Centimeter nach 15 Tagen.	9,68	8,22	5,67	4,00	4,90	4,97	13,91	12,05	8,75	9,24	11,14	10,91	0,333
	7,27	7,54	5,87	4,90	5,53	4,96	6,55		8,25				
		7,17	5,70	4,74		4,48							
		5,23	5,00										
		5,70	4,63										
	4,26	3,70	2,43	3,26	4,80	6,56	7,15	—	—	6,01	8,35	11,91	0,500
	4,63	4,00	2,30	2,72	4,67	5,97				6,47	7,45	8,12	
	5,05	3,27	3,27	3,92	3,47								
			3,12	3,38									
			3,64	3,84									
				2,76									
				3,96									
			1,78	2,16	3,00	2,80	5,00	5,00			6,66		0,666
			1,80		2,32								
											2,80		0,800

Zu der der Tabelle IV zu Grunde liegenden Cementreihe war die früher [1]) angeführte Kalkschicht a verwendet worden. Der zugesetzte Thon findet sich ebenfalls daselbst angegeben. Derselbe wurde mit dem Kalk in den Gewichtsverhältnissen von 1 : 7, von 1 : 8 . . . . bis 1 : 18 gemischt. Die daraus resultirenden Verhältnisse der Säurebestandtheile zum Kalk sind in der obersten Horizontalreihe der Tabelle IV. aufgeführt. Die senkrecht unter diesen Verhältnisszahlen stehenden Zahlenwerthe bezeichnen die absolute Festigkeit nach 15 Tagen und zwar bei Anwendung der rechts stehenden

1) Jahresbericht 1873 p. 515.

Wassermengen. Diese Tabelle lehrt, dass (wenigstens innerhalb 15 Tagen) die Festigkeit sinkt vom Verhältniss 1,39 ab bis etwa zu dem Verhältniss 1,71, von da ab aber im Allgemeinen steigt. Regelmässiger als bei dem Wasserzusatz 0,333 zeigt sich dieses Steigen bei den Zusätzen 0,500 und 0,666. Die Cemente der Verhältnisse 1,71 bis 1,87 waren im frischen Zustande bei 0,333 Wasserzusatz noch zu trocken; die Masse wurde noch zu wenig plastisch, um eine gleichmässige und völlige Verbindung der Theilchen herbeizuführen. Das Verhalten war also so, als sei mit 0,333 Maasstheilen Wasser zu 1 Maasstheil Cement das Minimalwasserquantum für jene Cemente noch nicht erreicht, daher wohl die geringere Festigkeit. Da wohl schon das Verhältniss 2,18 gegen späteres Treiben oder wenigstens (wenn auch oft äusserlich nicht sichtbar) gegen nachträgliche innere Lockerung und in Folge dessen wieder eintretendes Zurückgehen in der Festigkeit nicht mehr genügende Sicherheit bietet, würde bei beabsichtigter praktischer Anwendung der fraglichen Cemente — es gilt dies übrigens ganz ebenso von den gewöhnlichen Portlandcementen — etwa bei dem Verhältniss 2,13 die obere Grenze gezogen werden müssen. Nach unten läge für noch möglichst hohe Festigkeit die Grenze etwa bei 1,79.

Nach der Tabelle IV können also die Differenzen in den Festigkeiten bei demselben Wasserquantum, aber bei verschiedenen Verhältnissen der Säurebestandtheile zum Kalk sehr beträchtlich sein. Ein Cement, welcher mehr Magnesia enthält als ein zweiter Cement, kann demnach unter Umständen doch noch merklich höhere Festigkeit ergeben als der an Magnesia ärmere, sobald nämlich bei ersterem das Verhältniss der Säurebestandtheile zum Kalk günstiger liegt. Aus demselben Grunde kann auch ein Cement, der Magnesia in schon beträchtlicher Menge enthält, zuweilen grössere Festigkeit ergeben als ein Cement, welcher von Magnesia ganz frei ist. Man muss nach obigem, um die Einbusse der Festigkeit durch Magnesiagehalt präciser ermessen zu können, magnesiafreie Cemente mit solchen magnesiahaltigen Cementen vergleichen, welche das gleiche Säureverhältniss zum Kalk aufweisen. Die drei zur Vergleichung dienenden Marken Nr. 3, 6 und 7 zeigten die Verhältnisse 1 : 2,02; 1 : 1,80; 1 : 1,864. Die Kieselsäuremenge sowie die Menge der Sesquioxyde näherten sich bei den drei Cementen in der Weise, dass man diese Cemente als aus denselben Rohmaterialien (Kalk und Thon) nur nach verschiedenen Mischungsverhältnissen bereitet betrachten kann. Marke Nr. 3 würde nach den früheren Ausführungen dem höheren Verhältniss entsprechend eine grössere Festigkeit unter sonst gleichen Umständen ergeben müssen, als die Marken Nr. 6 und 7, was ja auch, wie die Tab. I lehrt, thatsächlich der Fall ist. Von den in dieser Richtung noch weiter angestellten Versuchen mit direct zu besagtem Zwecke dargestellten Cementen aus magnesiafreiem Kalk mögen vorläufig folgende Angaben genügen. Aus einem Kalk von der Zusammensetzung:

Kohlensäure	36,3	Proc.
Kalk	46,2	„
Kieselsäure	10,7	„
Thonerde und Eisenoxyd . .	5,5	„

und dem früher [1]) angegebenen Thon wurden Cemente in den in nachstehender Tabelle V. vermerkten Verhältnissen dargestellt und ergaben folgende Festigkeitsresultate:

Tabelle V.

Verhältniss der Säurebestandtheile zum Kalk.	Absolute Festigkeit in Kilogramm pro Quadratcentim., nach 20 Tagen.	Zu 1 Maasstheil Cement wurden Maasstheile Wasser zugesetzt.
1,684	6,23	0,500
	10,81	0,333
1,763	7,31	0,500
	14,44	0,333
1,895	12,84	0,500
	17,42	0,333
1,992	18,54	0,500
	18,49	
	20,03	
	23,71	0,333
	23,05	
	26,98	

Es soll, sagt der Verf., hiermit übrigens noch nicht gesagt sein, dass es unter allen Umständen empfehlenswerth ist, im Kalkgehalt möglichst hoch zu gehen. Am meisten werde es dort erlaubt sein, wo die Mischgeräthschaften und Mischungsmethoden eine möglichst vollkommene und die gleichmässigste Durchmischung garantiren. Da jedoch auch bei der grössten Sorgfalt hierin die Cemente im frischen Zustande immer basischer sind als nach längerem Lagern, ist es stets von Vortheil die Cemente lagern zu lassen, um durch die atmosphärische Kohlensäure die Abstumpfung der ätzenden, treibenden Eigenschaften zu bewirken. Zur rascheren Abstumpfung kann man auch künstlich Kohlensäure zuführen durch Natriumcarbonat oder Ammonsesquicarbonat und zwar in diesem Falle am besten gleich beim Aufgeben auf die Zerkleinerungsmaschinen. Bei arg treibendem Cement wird die Verbesserung durch die Zeit äusserst langwierig und umständlich, auf künstlichem Wege aber sehr kostspielig und so auf beide Arten praktisch kaum ausführbar. Schlecht gemischte Cemente treiben auch merklich bei hohem Thonzusatz, so dass in dem Falle der viele Thon noch keineswegs vor Treiben schützt. Er bewirkt dann oft ein Zerfallen des Brenngutes, ohne den Fehler des Treibens gänzlich zu beseitigen. Feinste Zertheilung der Rohmaterialien und homogenste Zusammensetzung derselben ist also vor allem nothwendig, während es weniger gefahrvoll ist, in der Menge des Thonzusatzes kleine Schwankungen unter-

1) Jahresbericht 1873 p. 514.

laufen zu lassen, da ja die Grenzen der Zusammensetzung, innerhalb deren alles noch Portlandcement wird, ziemlich weite sind — vom Verhältniss 1,4 etwa bis zum Verhältniss 2,1 reichen. Verf. erwähnt hierbei, dass die zur Vergleichung angewendeten Marken Nr. 3, 6 und 7 mehrere Monate alt waren, dagegen die Magnesia enthaltenden Cemente stets ganz frisch zu den Versuchen benützt wurden.

Der Einfluss des Lagerns auf die Cemente wird noch einmal in einem späteren Aufsatze Gegenstand der Betrachtung werden und soll dann noch ausführlicher auf die schon erwähnte Contraction d. h. auf die Raumerfüllung des angemachten Mörtels aus reinem Cement im Verhältniss zum Volumen der Mischungsbestandtheile (Cement und Wasser) zurückgekommen werden. Wir werden dann sehen, dass sich die Contraction beim Lagern der Cemente verstärkt, dass mit der Zeit zur Erzielung eines bestimmten Consistenzzustandes immer weniger Wasser erforderlich, der Mörtel also immer dichter wird, andererseits aber auch die Erhärtung langsamer vor sich geht. Der frische Zustand der Cemente, namentlich etwa vorhandener freier Kalk influirt auf das Volum der aus einer bestimmten Anzahl Maasstheile Cement und Wasser erzielten Gussstücke sowie auf die Steifigkeit des Cementmörtels in einem Grade, dass die geringe Contraction der magnesiahaltigen Cemente sowie das Bedürfniss eines grösseren Wasserzusatzes zum grossen Theile dem frischen Zustande der Cemente zugeschrieben werden müssen. Es wurde ferner [1]) den magnesiahaltigen Portlandcementen vorzugsweise die Eigenschaft zugeschrieben, dass von ihnen geformte Kugeln sofort unter Wasser gebracht werden können, ohne zu zerfallen, eine Eigenschaft, die dem Verf. zufolge, zum grossen Theile mit dem frischen Zustande der Cemente zusammenhängen dürfte. — Bezüglich der von dem Verf. seiner Arbeit folgenden Berichtigungen und Nachträge muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Ed. Landrin [2]) giebt eine Schilderung eines neuen Verfahrens zur Fabrikation von Stuck oder sogenanntem Alaungyps. In Frankreich und England fabricirt man unten den Namen englischer Cement, französischer Cement, Alaungyps (*plâtre aluné*) oder Stuck mannigfache Gypse, die ganz besondere Eigenschaften besitzen. Dieselben erhärten mit Wasser langsam; das Erhärten dauert nämlich 10 bis 12 Stunden lang, zuweilen noch länger; dann, nach Verlauf dieser Zeit, wird die Masse ausserordentlich hart; sie kann nun abgeschliffen und polirt werden, und man erzielt dadurch, indem man beim Vermischen des Gypses mit Wasser Farbstoffe (Kienruss, Ocker, Kupferoxyd, Chromgelb u. s. w.) zusetzt, Nachahmungen des Marmors, welche dem wirklichen Marmor zum Verwechseln ähnlich sind. In den meisten Büchern über chemische Technologie ist angegeben, dass man, um diese Cemente zu bereiten, zunächst den natürlichen Gyps brennt und dann den gebrannten Gyps einige Minuten lang in eine

---

1) Jahresbericht 1873 p. 517.

2) Ed. Landrin, Compt. rend. LXXIX p. 658; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1241; Chem. Centralbl. 1874 p. 648; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 8 et 9 p. 419; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1544.

Alaunlösung, welche 10 bis 12 Proc. Alaun enthält, taucht; der so behandelte Gyps habe nun die angegebenen neuen Eigenschaften erlangt. (Der Gyps wird wohl nach dem Tränken mit Alaun nochmals gebrannt.[1]) Die Red.)

Landrin hat, in der Absicht, die Fabrikation dieses Cementes aufzuklären, zunächst die nachgenannten Sorten desselben analysirt und dabei für dieselben die darunter angegebene Zusammensetzung gefunden.

	Französischer Cement.	Englischer Cement Nr. 1.	Englischer Cement Nr. 2.	Stuck.
Schwefelsaurer Kalk .	96,75	98,19	98,02	98,05
Kohlensaurer Kalk . .	1,05	0,41	0,37	0,36
Kieselsäure	9,72	—	0,42	0,51
Wasser	1,48	1,40	1,19	1,08
	100,00	100,00	100,00	100,00

Diese Alaungypse sind hiernach fast ganz rein, frei von Thonerde und Kali und sehr gut gebrannt.

Landrin stellte nun, in Betracht, dass die Art und Weise des Brennens auf die erwähnten Eigenschaften des Gypses Einfluss haben konnte, hierüber einige Versuche an. Er brannte zunächst Gyps bei 150° C., fand aber, dass bei dieser Temperatur 7 bis 8 Proc. Wasser in demselben zurück bleiben. Er setzte darauf natürlichen Gyps einer Temperatur von ca. 400° C. aus; das Wasser war nach 40 Minuten vollständig ausgetrieben, und der so erhaltene gebrannte Gyps gab einen sehr harten, lebhaft erhärtenden Mörtel. Als nun eine andere Probe desselben Gypssteines, welcher bei einem nur 40 Minuten dauernden Brennen so gute Resultate geliefert hatte, 3 Stunden lang derselben Temperatur von 400° ausgesetzt wurde, erhielt man ein Produkt, welches ebenfalls beim Erhärten mit Wasser eine sehr harte Masse gab, aber fast augenblicklich erhärtete. Wenn der Gyps dagegen 24 bis 36 Stunden lang erhitzt worden ist, so erhärtet er zwar wohl mit Wasser, aber die Masse wird nicht mehr hart, sondern nimmt leicht vom Nagel Eindrücke an. Hiernach ist nicht blos der beim Brennen des Gypses angewendete Temperaturgrad, sondern auch die Dauer der Einwirkung der Wärme auf das Verhalten des Produktes von Einfluss. Bei dunkler Rothgluth gebrannter Gyps erhärtet noch mit Wasser; aber durch Brennen bei Kirschrothgluth, wobei eine schwache Frittung der Masse stattfindet, erhält man einen schwefelsauren Kalk, welcher die Fähigkeit, sich wieder mit Wasser zu verbinden, ganz verloren hat. Durch das Brennen erhielt Landrin also ein Produkt, welches zwar, ebenso wie die analysirten Cemente, vollständig entwässert war, aber nicht, wie diese, langsam, sondern rasch mit Wasser erhärtete.

---

1) Wie es auch in meinem Handbuche der chem. Technologie, 9. Aufl. 1873 I. p. 412 richtig angegeben ist. R. Wgr.

Die Langsamkeit des Erhärtens der Cemente schien also blos von der Einwirkung des Alauns auf den Gyps herzurühren, und Landrin stellte daher nun hierüber Versuche an. Bei denselben ging er davon aus, dass wahrscheinlich nur die Schwefelsäure des Alauns bei der Behandlung des Gypses mit demselben wirksam sei, und dass sie dazu diene, den seiner Angabe nach im natürlichen Gyps immer in grösserer oder geringerer Menge enthaltenen kohlensauren Kalk in schwefelsauren Kalk zu verwandeln. (Der Gyps vom Montmartre ist besonders als kohlensauren Kalk enthaltend bekannt. Die Red.) Er wendete daher zunächst statt des Alauns ein einfaches schwefelsaures Salz, z. B. schwefelsaures Kali an, und erhielt, wenn er nur gerade so viel davon nahm, als nöthig war, um durch Wechselzersetzung mit dem in dem Gyps enthaltenen kohlensauren Kalk den Kalk des letzteren in schwefelsaures Salz zu verwandeln, sehr befriedigende Resultate. Die so behandelten Gypse erhärteten mit Wasser langsam und wurden sehr hart. Landrin ging dann dazu über, statt eines schwefelsauren Salzes freie Schwefelsäure anzuwenden. Gebrannter Gyps wurde einige Minuten lang in eine Mischung von Wasser und Schwefelsäure gebracht, dann abtropfen gelassen und darauf wieder gebrannt, indem man ihn 2 bis 3 Stunden lang bis nahe zur dunklen Rothgluth erhitzte. In allen Fällen, wo genug Schwefelsäure vorhanden gewesen war, um den kohlensauren Kalk des Gypses zu sättigen, oder auch etwas mehr, erhielt Landrin auf diese Weise die befriedigendsten Resultate. Der so behandelte Gyps erhärtet mit Wasser in 10 bis 12 Stunden und wird darauf sehr hart. Zuletzt versuchte Landrin, ob man nicht mit einmaligem Brennen zum Ziele gelangen könne. Natürlicher Gyps wurde direct in Wasser gebracht, welches 8 bis 10 Proc. Schwefelsäure enthielt, ungefähr eine Viertelstunde lang darin gelassen und dann gebrannt. Auf diese Weise wurde das beste Resultat erzielt. Man erhält so nicht nur einen Stuck erster Qualität in Bezug auf die Zeit des Erhärtens und die Härte der Masse, sondern es werden auch, indem etwas überschüssige Schwefelsäure sich zersetzt, die organischen Stoffe, welche immer in kleiner Menge in dem natürlichen Gyps enthalten sind, verbrannt, und das Produkt ist deshalb ganz weiss, während fast alle gewöhnlichen Sorten von Stuck eine grauliche Farbe haben.

S. Rowbotham und G. Richardson[1]) liessen sich (für England) ein Patent auf die Darstellung von künstlichem Marmor ertheilen. Gyps oder Cement werden mit Eiweisswasser angerührt, der Brei wird nach Belieben gefärbt oder marmorirt und dann der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt, um das Eiweiss zu coaguliren. Letzteres könne auch durch Zusatz von Tannin etc. erreicht werden.

Die feuerfesten Steine, die im Arsenal zu Woolwich verwendet werden, haben nach Abel[2]) folgende Zusammensetzung:

---

1) S. Rowbotham und G. Richardson, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1655.

2) Abel, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 388.

	Kieselsäure	Thonerde	Eisenoxyd	Eisenoxyd Verluste etc.
Stourbridge	65,65 Proc.	26,59 Proc.	5,71 Proc.	2,05 Proc.
„	67,00 „	25,80 „	4,90 „	2,30 „
„	66,47 „	26,26 „	6,33 „	0,64 „
„	58,48 „	35,78 „	3,02 „	0,72 „
„	63,40 „	31,70 „	3,00 „	1,90 „
Newcastle	59,80 „	27,30 „	6,90 „	6,00 „
„	63,50 „	27,60 „	6,40 „	2,50 „
Kielmarnock	59,10 „	35,76 „	2,50 „	2,64 „
Glenboig	62,50 „	34,00 „	2,70 „	0,80 „
Dinas	96,20 „	2,00 „	0,28 „	1,70 „

Ad. Ott[1]) beschreibt eine Anzahl amerikanischer Patente für künstliche Steine[2]). In den Jahren 1869 bis 1872 sind in Washington ca. 50 Patente für künstliche Steine und etwa doppelt so viele für Compositionen für Trottoirs, Böden, Dächer u. s. w. bewilligt worden, welche indessen hauptsächlich aus den nämlichen Ingredientien wie jene künstlichen Steine bestehen. Wir haben somit ca. 150 Patente für Compositionen, welche Steine ersetzen sollen, d. h. nahezu 38 Patente jährlich. Indess sind nicht 5 Proc. darunter wirklich neu. Ed. W. von Chicago z. B. erhielt am 5. Januar 1869 ein Patent für eine Masse bestehend aus 1 Theil Portland-Cement, $^1/_2$ Theil Sand und $^1/_2$ Theil Hammerschlag. In dieser Mischung ist insofern nichts Neues, als Hammerschlag mit Cement bereits zur Zeit Vitruv's gebraucht worden ist, und Sand wird mit Cement vermischt, so lange man letzteren überhaupt anwendet. Dagegen darf der nachträgliche Zusatz von Eisenvitriollösung Anspruch auf Neuheit machen, allein schade, dass dadurch der Zusammenhang der Steinmasse ganz bedeutend verringert wird! J. A. von Canton in Ohio erhielt am 16. Februar 1869 ein Patent für künstlichen Marmor, von welchem beansprucht wird, dass er natürlichem Marmor vollkommen gleichkomme und wie dieser, die höchste Politur annehme. Beifolgend gebe ich die Proportionen und Stoffe zu dieser wichtigen Erfindung: Leinöl 3 Pfd.; Dammargummi 1 Pfd. 10 Unzen; Jodkalium 6 Unzen; Kolophonium 12 Unzen; venetianischer Terpentin $^1/_2$ Pfd., gelöschter und ungelöschter Kalk 6 Pfd.; Wasser 9 Quart. Diese Ingredientien werden mit geschlämmter Kreide zusammengeknetet, bis das Ganze die Consistenz von Glaserkitt erreicht hat, und hierauf wie Teig zu Kuchen geformt und getrocknet. — Man bemerkt in diesem Recept das Vorkommen von Jodkalium, was ungefähr ebenso viel Sinn hat als die Anwendung der theuren Chinarinde zu Schweisspulver. Ueberdies braucht kaum bemerkt zu werden, dass jene Masse weich wird und sich biegt, wo immer sie der Temperatur eines geheizten Zimmers exponirt wird. C. B. H. von Ann Harbour im Staate Michigan erhielt am 13. März 1869 ein Patent für ein „wasserdichtes, künstliches Felsgestein", bestehend aus folgenden Stoffen: Geigenharz $1^1/_2$ Pfd., grober Kies 3 Pfd., Sand 1 Pfd., gestossener Schiefer oder Stein 1 Pfd., Leinöl oder Baumwollsamenöl 2 Unzen. J. W. S. aus Washington,

1) Ad. Ott, Dingl. Journ. CCXII p. 155.
2) Jahresbericht 1872 p. 419.

District Columbia (Patent vom 16. Nov. 1869) bereitet ein Concretgestein aus den nachstehend verzeichneten Substanzen: Kohlentheer, Pech oder Asphalt 40 Gallons, Schwefelsäure 1 Pint, Thon 6 Theile, Sand 6 Th., Kies oder Steinschlag 6 Th., gebrannter Gyps 5 Th., Cement 5 Th., Küchensalz 4 Th., Alaun 1 Th. und Salmiak 1 Th. J. M. O. von Jamaica Plains im Staate Massachusetts beansprucht als neu in einem ihm am 4. Januar 1870 gewährten Patente die Anwendung von Wasserglas mit Sand und Bleioxyd. Bekanntlich wird aber Wasserglas in Verbindung mit Metalloxyden schon seit vielen Jahren in chemischen Laboratorien zur Verkittung verwendet. Ueber die sog. Marezzo Marbles, welche aus Gyps, Alaunlösung und Metallfarben bestehen, liest man: die „Die Marmorarten von Marezzo werden aus einem petrovitrificirenden, faserartigen Concret (petro-vitrifying-fibrous concrete) mit grosser Genauigkeit und nach einem neuen Process dargestellt und es gewährt die Erzeugung der seltensten sowohl als wie der gewöhnlichsten Arten bei einem geringeren Kostenaufwande als blosse Malerei einen Gewinn von 200—300 Procent und mehr!"

Ueber die im Jahresberichte [1]) wiederholt besprochenen künstlichen Steine von F. Ransome in London hielt Michaëlis [2]) in der Generalversammlung des deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln etc. in Berlin einen Vortrag, in welchem er sich auf Grund seiner Versuche und Erfahrungen sehr günstig über dieselben aussprach. Wir geben nachstehend auszüglich Einiges aus diesem Vortrage wieder. Im Jahre 1861 nahm Ransome sein erstes Patent, welches im Grunde darauf hinausgeht, dass Kreidepulver, mit oder ohne Sandzusatz etc., mit Wasserglas gemischt, in Formen gepresst, nach dem Trocknen mit einer Kalksalzlösung bestrichen, erhärte. Im weitern Verlaufe der praktischen Ausführung wurde eine wirksamere Imprägnation mit Luftverdünnung statt der einfachen Eintränkung oder des Bestreichens eingeführt und dabei ein zweites Patent genommen. Rohmaterialien für den Process sind Sand, Aetznatron, Chlorcalcium und lösliche Kieselsäure, Infusorienerde oder Feuerstein. Der möglichst reine, scharfe Grubensand wird durch sorgfältiges Waschen von allen lockeren und lehmigen Theilchen befreit und nach dem Trocknen durch Siebe sortirt. Aus den Feuersteinen etc. wird in Dampfkesseln bei 4—6 Atmosphären Ueberdruck durch starke Aetzlauge Wasserglas erzeugt; die sehr concentrirte Silicatlösung klärt sich in Absitzbassins und wird von dort in etwa Syrupconsistenz und völlig rein zur Mischung entnommen. Die Mischung von Sand oder einem ähnlichen Körper — Bimstein, Glas etc. je nach den Zwecken — mit dem Silicat geschieht durch Kollermühlen auf eine sehr sorgfältige und gründliche Weise, und so, dass der Sand dabei noch weiter zerkleinert wird. Der so erhaltene bildsame Teig aus Wasserglas und Quarz wird in Gyps-, Holz- oder Eisenformen gedrückt, gestampft oder gepresst. Beim Lösen aus diesen Formen ist einige Vorsicht nöthig, da die Masse ihrer Natur nach nur einen mässigen Zusammenhang hat; immerhin aber ist derselbe ausreichend, um

---

1) Jahresbericht 1863 p. 429; 1869 p. 371; 1870 p. 367; 1871 p. 502.

2) F. Michaëlis, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 343.

bei einiger Uebung selbst grosse Stücke transportiren zu können. Nach einigem Trocknen werden die geformten Gegenstände in ein Bad von Chlorcalcium getaucht, in der Art, dass sie auf Unterlagen ruhend, soviel als möglich frei im Bade liegen und völlig eingetaucht sind. Eine gute Luftpumpe zieht dann mittelst schröpfkopfartiger Sauger die Luft aus den Werkstücken und lässt dafür Chlorcalcium eindringen. Grosse Werkstücke werden zur Erleichterung vollständiger Durchdringung gern hohl gearbeitet. Die Wechselwirkung zwischen Chlorcalcium und Wasserglas geht sogleich von Statten. Hat die Einwirkung in diesem Bade ihr praktisches Ende erreicht, was je nach der Grösse der Stücke verschieden, so werden dieselben, die nun schon sehr fest sind, zur Nachwirkung noch in ein heisses Chlorcalciumbad gebracht. Alsdann ist nur noch nöthig, dass von der Wechselwirkung von kieselsaurem Alkali und Chlorcalcium herrührende Chlornatrium aus der Masse herauszuwaschen; diese Operation ist aber, besonders bei grossen Gegenständen, eine ziemlich langwierige. Da, wo man reines, reichlich fliessendes Wasser zur Verfügung hat, wäre natürlich nichts weiter nöthig, als die Gegenstände genügend lange im fliessenden Wasser zu belassen. Sonst lässt man in Regenkammern, die mit guten Abläufen versehen sind, einen kräftigen Regen auf die Werkstücke niederrieseln, und zwar je nach den Umständen bis zu mehrwöchentlicher Dauer. Eisenhaltiges Wasser ist bei dem ganzen Processe zu vermeiden, weil dadurch, so lange noch ätzendes oder kohlensaures Alkali vorhanden ist, das Eisen in Form von Eisenoxydhydrat in dem Steine, vorzugsweise an der Oberfläche, abgesetzt werden würde. Es hat sich gezeigt, dass auch bei diesem Cement — denn das kieselsaure Kalkhydrat, welches die Vereinigung der Sandkörner bewirkt, ist ja der Cement an sich — ein beträchtliches Nacherhärten stattfindet.

Bei Versuchen, welche Michaëlis an Proben, welche mit grobkörnigem Sande dargestellt sind, ausführte, ergab sich die absolute Festigkeit

nach 14 Tagen zu 33,9 Kilo pro Quadratcentim.
„ 60 „ „ 42,5 „ „ „
„ 120 „ „ 53,4 „ „ „

immer im Mittel von je 10 Proben. Michaëlis hatte die in sachgemässer Weise nach dem eben besprochenen Verfahren hergestellten Steine und grössesten Werkstücke seit Jahren unter Augen und hat sich von ihrer Dauerhaftigkeit und vollkommenen Wetterbeständigkeit überzeugt. Er hat aber auch noch mit ganz frisch bereiteten Steinen die schärfsten Proben auf Wetterbeständigkeit und Widerstandsfähigkeit vorgenommen und kann nur bestätigen, was seiner Zeit Frankland auf Grund seiner Untersuchungen ausgesprochen hat, dass nämlich das fragliche Material ebenbürtig den allerersten Bausteinen Englands sei. Dasselbe hält genau so wie normaler Portlandcement jeden Frost aus, sobald es nur seinen ersten chemischen Process durchgemacht hat. Es kann ihm, da es zu etwa 90 Proc. aus Sand besteht, jede Nüance durch geeignete Sande gegeben werden, zumal das Bindemittel von nur weisser Farbe ist, und nichts ist leichter, als farbig zu überfangen oder mit farbigen Einlagen zu formen. Jedes Ornament wird in der denk-

bar höchsten Vollendung gefertigt, eine Verunzierung der Gegenstände in sich durch Haarrisse und deren Consequenzen kommt niemals vor. Allerdings ist das völlige Auswaschen bei diesem Verfahren eine sehr zeitraubende Procedur. Hat dasselbe nicht in genügendem Maassstabe stattgefunden, so tritt eine lästige Nebenerscheinung auf, das Auswittern von Chloralkalien, welches indessen wahrscheinlich sich auf eine äusserliche Verunzierung beschränkt und keinen nachtheiligen Einfluss auf die Festigkeit und Beständigkeit hat. Um aber das die Produktion so erschwerende Auswaschen zu umgehen, hat F. Ransome ein neues Patent auf ein anderes Verfahren genommen, nämlich künstliche Steine ohne die Anwendung eines löslichen Salzes einer alkalischen Erde darzustellen. Er nimmt Sand, Kreide, Cement, Wasserglas und Infusorienerde und ruft einen chemischen Process unter diesen Bestandtheilen — den Sand selbstverständlich bei Seite gesetzt — hervor, wie früher näher besprochen.

Künstliche Schleifsteine. Schon seit langer Zeit war man bemüht, künstliche Schleifsteine herzustellen, namentlich mit Rücksicht auf Erzielung von Gleichförmigkeit und beliebiger Feinheit des Kornes, sowie von beliebiger Härte. Die ältesten Steine dieser Art sind unsers Wissens die in Ostindien gebräuchlichen aus gepulvertem Korund und Schellack zusammengesetzten [1]). In Europa und der Union hat man den Zweck auf verschiedenen Wegen zu erreichen gesucht; wir erwähnen folgende Methoden:

Schmirgel oder scharfeckiges Quarzpulver mit Schellack und anderen harzigen Massen oder mit Kautschuck, der nachträglich vulcanisirt wird, etc. Gemenge von Schmirgel oder Quarzpulver mit feuerfestem Thon oder ähnlichen Verbindungsmitteln, die nachträglich gebrannt werden, auch feuerfester Thon allein etc. Graphit der Leuchtgasretorten mit Steinkohlentheer, gepresst und gebrannt. Schmirgel mit Portlandcement, kohlensaurem Kalk, in Natronlauge löslicher Kieselerde und Natronwasserglas. Diese letzteren Steine, die bereits seit einigen Jahren von der Werkzeugmaschinenfabrik Allen Ransome & Co. in Chelsea zum Schleifen von Sägen und Werkzeugen für Holzbearbeitung eingeführt worden sind, scheinen in England Verbreitung zu finden. Vielleicht dürfen auf sie (oder auf die nachfolgend hier erwähnten Tanitescheiben?) [2]) die Angaben bezogen werden, welche A. Pye Smith kürzlich in einem Vortrag über Verwendung von Schmirgelscheiben zur Bearbeitung von Eisen und anderen Metallen im Iron and Steel Institute machte, da derselbe bemerkte, dass die von ihm empfohlenen Schmirgelscheiben aus Schmirgelpulver bestehen, welches, mit „kieselsaurem Natron durch eine ähnliche chemische Wirkung, wie sie bei der Darstellung der Ransome'schen künstlichen Steine auftrete, zu einer compacten Masse vereinigt sei“. Den aus Schmirgel und Schellack oder Pech dargestellten Steinen warf Smith vor, dass sie in Folge der Wärmeentwickelung, welche bei ihrem Gebrauch stattfindet, Formveränderungen ausgesetzt seien und dass

---

1) C. Karmarsch, Geschichte der Technologie 1872 p. 382.

2) Deutsche Industriezeit. 1874 p. 273. (Vergl. ferner Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung; Braunschweig 1874 Bd. II p. 413.)

die schleifende Wirkung des Schmirgels dadurch, dass die einzelnen Körner von einer harzigen Masse umgeben seien, beeinträchtigt werde. Zur Anwendung der neueren Schmirgelscheiben für verschiedene Zwecke sind besondere Maschinen construirt worden, wie dies ja beispielsweise für das Schärfen von Sägen schon seit Langem der Fall ist. Hauptsächliche Anforderungen hierbei sind, dass die Gestelle genügende Stabilität für die nothwendige grosse Umdrehungsgeschwindigkeit gewähren, dass die Spindellager sorgfältig vor dem Eindringen von Schmirgel- und anderm Staub geschützt und endlich die Scheiben selbst genau centrirt und ausbalancirt werden. Derartige Schleifmaschinen finden thatsächlich zum Zurichten von Metallguss und bei den Vollendungsarbeiten von Metallwaaren viel Verwendung; Smith erwähnte, dass sie nicht bestimmt seien, Drehbänke und Hobelmaschinen zu ersetzen, wohl aber eine nützliche Ergänzung derselben bilden, namentlich da, wo grosse flache Oberflächen geglättet werden sollen, die nicht gerade absolut eben zu werden brauchen, sowie zur Bearbeitung von Metallmassen, deren Härte der des Hartgusses nahe steht oder sie noch übertrifft. Bedeutendes Aufsehen scheinen in neuester Zeit die „Tanite-Schmirgelscheiben" der Tanite-Comp. in Stroudsburg, Pennsylvanien, zu erregen, über deren Zusammenstellung sich aus dem uns vorliegenden Prospect nichts ersehen lässt, als dass sie gänzlich aus Schmirgel bestehen. Die zweckmässigste mittlere Umfangsgeschwindigkeit dieser Scheiben wird zu 5500 Fuss engl., also 1676 Meter pro Minute angegeben. Die Scheiben, factisch rotirende Feilen, werden in 5 verschiedenen Sorten geliefert:

Nr. 1. Grobkorn, hart, eignet sich vorzugsweise zum Anschärfen von Gusseisen oder Stahl, zum Wegnehmen von Gussnähten, überhaupt zum rohen Schleifen, nicht aber für flache Arbeit und zur Herstellung glatter Oberflächen, da sie hierbei verkrusten würden. Für diese Arbeit müssen Scheiben von Nr. 3 und 5 verwendet werden.

Nr. 2. Mittelkorn, hart, eignet sich zum Anschärfen von Gusseisen und Stahl, Wegnehmen von Gussnähten und Abschleifen im Allgemeinen, vorzugsweise für die Arbeiten, die gewöhnlich auf Shaping-Maschinen ausgeführt werden, und zum Schärfen von Hobelmaschinenmessern, Drehbankwerkzeugen, von Sägen etc.

Nr. 3. Mittelkorn, weich, eignet sich vorzüglich zum Schleifen von Messingwaaren und zum glatten Abschleifen der Oberflächen von Stahl, Schmiede- und Gusseisen.

Nr. 4. Feinkorn, hart, eignet sich vorzugsweise zum Abschleifen leichter Arbeitsstücke und zu allen den Arbeiten, wo es wünschenswerth ist, dass beim Schleifen die Scheiben ihre ursprüngliche Form behalten sollen; sie sind hart und ausdauernd, doch schneiden sie nicht so leicht, wie eine weiche Scheibe und verkrusten leicht, wenn sie zum Abschleifen grosser Flächen verwendet werden.

Nr. 5. Feinkorn, weich, eignet sich vorzugsweise zum feinen Schleifen von Messingwaaren und anderen weicheren Metallen und zum Poliren und feinen Abschleifen der Flächen von Eisen und Stahl. Sie eignen sich ebenso vorzüglich zum Schärfen von Werkzeugen, wobei sie trocken zu halten sind und das Werkzeug leicht gegen sie anzudrücken und häufig in Wasser zu tauchen ist.

Die Scheiben werden in 294 verschiedenen Dimensionen und zwar von $1^1/_2$ Zoll engl. Durchmesser und $^1/_4$ Zoll Dicke (Preis 16 Sgr.) bis zu 36 Zoll Durchmesser und 4 Zoll Dicke (Preis 343 Thlr.) geliefert und sind ebenso wie die Schmirgelmaschinen (im Preis von 30 bis $126^2/_3$ Thlr. ohne und 40 bis $146^2/_3$ Thlr. mit Deckenvorgelege), Sägenschärfmaschinen (20 Thlr.

ohne, $30^2/_3$ Thlr. mit Deckenvorgelege), Maschinen mit 7 Scheiben zum Schleifen und Schärfen von Hobeleisen etc. (Preis 90 Thlr.), Maschinen mit verstellbarer Auflage zum Aufspannen einer Scheibe (Preis 100 bis 200 Thlr., mit anhängender Messerschärfmaschine 155 Thlr.), Maschinen zum Ausschmirgeln der Lager von Eisenbahnwaggons (Preis 800 Thlr.) etc. von M. Selig jun. & Co. in Berlin NW., Karlstrasse 20, zu beziehen. Die Marke der Tanite-Emery-Scheiben trägt die Devise: „*Ex inutili utilitas*[1]".

Ueber die Wasserglas-Schmirgelsteine von Baerle & Co. in Worms bringt das Hess. Gewerbeblatt[2]) Notizen.

Literatur über Glas, Keramik und Mörtel.

1) H. E. Benrath, die Glasfabrikation. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Erste Lieferung. Braunschweig 1875. Fr. Vieweg und Sohn.

Das vorliegende Buch, von welchem die erste Lieferung erschienen, ist die durchaus umgearbeitete zweite Auflage des von W. Stein in Dresden im Jahre 1861 herausgegebenen Werkes über Glasfabrikation (vergl. Jahresbericht 1861 p. 295). Eine eingehende Besprechung des Buches behalten wir uns für den nächsten Jahresbericht vor, können aber nicht umhin, heute schon zu constatiren, dass wie die erste Lieferung zeigt, die Neubearbeitung in die besten Hände gelegt ist, von denen wir eine gründliche und fachmännische Schilderung der heutigen Glasindustrie zu erwarten berechtigt sind. β d.

2) Officieller Ausstellungsbericht. Herausgegeben durch die Generaldirection der Weltausstellung 1873. Verlag der k. k. Hof- und Staatsdruckerei in Wien.

Heft 42. E. Teirich, Die Maschinen- und Werksvorrichtungen in der Thonwaaren-Industrie.

3) Amtlicher Bericht über die Wiener Weltausstellung im Jahre 1873. Erstattet von der Centralcommission des deutschen Reiches für die Wiener Weltausstellung. Braunschweig 1874.

Heft 10. Industrie der Stein-, Thon- und Glaswaaren. Von Oberst von Cohausen in Wiesbaden und Reichsrath G. von Poschingen in Frauenau in Niederbayern.

4) Fr. Knapp, Lehrbuch der chemischen Technologie zum Unterricht und Selbststudium. Dritte umgearbeitete und vermehrte Auflage. Band II. Erste Abtheilung: 1. und 2. Lieferung. Braunschweig. Fr. Vieweg und Sohn 1871 und 1874.

Von Fr. Knapp's Lehrbuche der chem. Technologie liegen abermals zwei Lieferungen vor, die erste Lieferung umfasst die Technologie des Glases, die zweite beginnt mit der Technologie der Thonwaaren und behandelt den Thon, die Töpferei im Allgemeinen, das harte Porcellan, das Fritteporcellan, das feine Steinzeug und das gemeine Steinzeug. Der Abschnitt vom harten Porcellan ist in eingehender Weise und mit sichtlicher Vorliebe vom Herrn Verf., der ja jahrelang

1) Vergl. auch Deutsche Industriezeit. 1874 p. 476.
2) Hess. Gewerbebl. 1874 p. 214; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 477.

Betriebsbeamter der k. bayerischen Porcellanfabrik zu Nymphenburg bei Wien war, geschrieben. Wir sehen mit Spannung der Fortsetzung der Schilderung der Technologie der Thonwaaren entgegen.

5) Paul Weiskopf, Die Glasfabrikation auf der Wiener Weltausstellung im Jahre 1873. Mit besonderer Berücksichtigung der österreich. Glasindustrie. Bericht an die Handels- und Gewerbekammer in Reichenberg. 1874.

Von den zahlreichen Berichten, welche über die Glasausstellung im Prater zu Wien 1873 erschienen sind, ist der vorliegende von P. Weiskopf sicherlich einer der besten und gehaltreichsten.

6) L. Lobmeyr, Die Glasindustrie, ihre Geschichte, gegenwärtige Entwickelung und Statistik. In Gemeinschaft mit Albert Ilg und Wendelin Boeheim herausgegeben. Stuttgart 1873. W. Spemann.

Das vorliegende Buch, dem niederösterreichischen Gewerbeverein gewidmet, zerfällt in 3 Theile. Der I. Theil (von A. Ilg bearbeitet) umfasst die Geschichte des Glases in kunstindustrieller Hinsicht von den ältesten Zeiten bis zum Ende des 18. Jahrhunderts, der II. (von L. Lobmeyr) die Glasindustrie der Gegenwart mit Beziehung auf die Wiener Weltausstellung von 1873 und der III. Theil (von W. Boeheim) die Statistik der Glasfabrikation. Das Buch ist 20 Bogen stark und kostet 20 Mark.

7) Schweizer Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. Berichte über Gruppe IX. Glas-, Stein-, Thon- und Cement-Industrie von Nationalrath B. von Arx in Olten. Schaffhausen, Verlag von C. Baader 1874.

8) P. Bonneville et L. Jaunez, Les arts et les produits céramiques, la fabrication des bricques et des tuiles. Paris 1873. Lacroix.

9) Die neue Bauanlage der Königl. Porcellan-Manufactur zu Charlottenburg. Entworfen und herausgegeben von Gustav Möller, Geheimer Regierungsrath und Director der Königl. Porcellan-Manufactur. Mit 7 Kupfertafeln. Berlin 1873. Ernst und Korn.

Dieses Prachtwerk dürfte namentlich wegen des darin bis ins kleinste Detail beschriebenen und durch Zeichnungen erläuterten neuen Porcellanofens in der von Berlin nach Charlottenburg verlegten Fabrik das Interesse der Techniker in hohem Maasse erregen. Der von dem Verf. entworfene und in Betrieb gesetzte Ofen ist mit Gasfeuerung versehen, arbeitet continuirlich und die zur Abkühlung des fertig gebrannten Porcellans dienende, nunmehr erhitzte Luft wird zum Verbrennen des aus Steinkohlen dargestellten Gases benutzt. Auch die übrigen zur Porcellanbereitung gewählten Einrichtungen können Thonwaarenfabriken zum Muster dienen.

V. Gruppe.

Technologie der Nahrungs- und Genussmittel.

Getreide, Mehl und Stärke.

S. P. Sharples[1]) berichtet über die Conservirung von Getreide etc. in Blechkisten nach dem Verfahren von J. Winslow. Nicht ohne Interesse ist eine Entscheidung des Richters Clifford am Vereinigten-Staaten-Hofe in Angelegenheiten des von Isaak Winslow auf die Conservirung frischen Getreides genommenen Patentes. Darin heisst es: Das Getreide oder ein anderes Vegetabil wird möglichst frisch eingesammelt, alles Fremdartige oder Unreife daraus entfernt, dann auf Kühlapparate gebracht, welche mit eiskaltem Wasser umgeben sind, und so lange dort gelassen, bis es weiter in Arbeit genommen werden kann, was wie folgt geschieht. Man füllt damit so rasch als möglich Blechkisten, verschliesst dieselben hermetisch durch Auflöthen des Deckels, stellt sie in ein Wasserbad und erhitzt $^1/_2$ bis 4 Stunden lang, je nach der Natur der Substanz; verhältnissmässig trockene Stoffe, wie Erbsen, Bohnen oder Getreide, bedürfen längerer Erhitzung, als sonstige, wie Liebesäpfel oder Goldäpfel (tomatoes), denn jene gehören zu den am leichtesten zu conservirenden. In einigen Fällen lässt man in dem Deckel des Gefässes eine kleine Oeffnung und schliesst dieselbe erst, nachdem der Wasserdampf daraus entwichen ist; dabei tritt aber noch die Modification ein, dass die kleine Oeffnung entweder schon gemacht ist, wenn das Gefäss in das Wasserbad gelangt, also vor dem Erhitzen, oder dass dieselbe erst gemacht wird, wenn das Erhitzen eine Zeit lang gedauert hat, oder dass dieselbe lange offen bleibt, als die Erhitzung dauert. Der Vorzug der Anbringung der kleinen Oeffnung erst nach dem Einsetzen in das Wasserbad und des Offenhaltens derselben bis zu dem Zeitpunkte, wo der Dampf daraus entweicht, ist ein mehrfacher. Vor allem wird die Luft dadurch entfernt,

1) S. P. Sharples, Journ. of appl. Chem. 1873 Aug. p. 216; Polyt. Centralbl. 1874 p. 399.

ehe sie Zeit hat, auf die Substanz einzuwirken. Schliesst man aber völlig und öffnet erst nach dem Heisswerden, so läuft man Gefahr, dass die eingeschlossene Luft die Kiste zersprengt, ferner, dass diese Luft auf das Aroma der Substanz nachtheilig wirkt und deren Geschmack beeinträchtigt. Der grösste Vortheil des Lüftens ist aber, dass eine gelüftete und dann heiss verschlossene Kiste beim Erkalten sich zusammenzieht, so dass deren Deckel einsinkt; so lange nun in der Kiste Alles in Ordnung ist, bleibt der Deckel concav; tritt aber in ihrem Innern eine Art Gährung ein, so wölbt sich der Deckel wieder nach aussen und wird, was man im Handel mit dem Namen „geschwollene Deckel" bezeichnet. Fleisch ist wegen seiner grösseren Neigung zum Verderben schwieriger zu conserviren, und deshalb greift man bei ihm meistens zu gewissen chemischen Agentien, namentlich zu den schwefligsauren Salzen der Alkalien und Erdalkalien. Man setzt dieselben in sehr kleinen Mengen dem Inhalte der Blechkiste kurz vor dem Verschliessen zu und bewirkt dadurch einerseits die Absorption des darin noch vorhandenen wenigen Sauerstoffes und andererseits die Tödtung etwaiger Infusorien. Auf wie lange Zeit die so verschlossenen Nahrungsmittel sich halten, weiss man noch nicht; aber es dürfte kaum einem Zweifel unterliegen, dass sie sich bis zu dem Momente halten, wo die Kiste eine äussere Verletzung erleidet. Letheby zeigte bei einem öffentlichen Vortrage Kisten mit Hammelfleisch vor, welche 44 Jahre früher verschlossen waren und mehrere Jahre hindurch Sommer und Winter in einem arktischen Klima gestanden hatten. Der Inhalt derselben liess nichts zu wünschen übrig. Das Geschäft der Zurichtung solcher verlötheter Kisten erhielt die erste Anregung durch das Bedürfniss, Polar- und andere Reisende mit geniessbaren Speisen auf die Dauer zu versehen, und hat allmälig eine bedeutende Ausdehnung gewonnen. Im letzten Jahre wurden ca. 12 Millionen Kisten mit Pfirsichen, 18 Millionen mit Tomatoes und 6—8 Millionen mit Getreide angefüllt. Die Hauptplätze für Pfirsiche sind in Maryland und Delaware, und mehr als die Hälfte aller Pfirsichkisten geht allein von Baltimore aus. Längs der Küste von Chesapeake werden auch viele Austern in hermetisch verschlossenen Kisten versendet. Tomatoes kommen besonders von New-Jersey, zum Theil auch von Baltimore und New-York. Das beste Getreide liefert der Staat Maine.

H. Fischer[1]) liefert eine Beschreibung der von Luther u. Peters construirten Centrifugal-Mehl-Sichtemaschine. Fr. Kick[2]) (in Prag) lieferte einen eingehenden Bericht über Mehl, Mehlfabrikate, Maschinen und Apparate der Müllerei und Bäckerei auf der Wiener Weltausstellung von 1873.

K. W. Kunis[3]) (in Volkmarsdorf-Leipzig) suchte die Frage über den Werth der Ermittelung des Klebergehaltes des Mehles

---

1) H. Fischer, Dingl. Journ. CCXIII p. 387.

2) Fr. Kick, Officieller Ausstell.-Bericht über Mehl, Mehlfabrikate und die Maschinen und Apparate der Müllerei und Bäckerei. Wien 1873 (auszugsweise in Dingl. Journ. CCXI p. 87 u. 167).

3) K. W. Kunis, Organ des Verbandes deutscher Müller u. Mühleninteressenten 1874 Nr. 43 u. 44; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1487.

für die Müllerei zu beantworten. Es werde nicht überraschen, dass in Betracht der Wichtigkeit, welche der Kleber des Weizens als der eigentlich nahrhafte Bestandtheil desselben hat, ein theilweises Verkennen desselben eingetreten ist, und man von verschiedenen Seiten den Werth des Mehles nach der Klebermenge schätzen zu sollen glaubte, ja sogar so weit ging, aus der Menge des Klebers einen Schluss auf die Erzeugungsmethode des Mehles ziehen zu wollen. Solchen Ausschreitungen gegenüber erörtert der Verf. nun die oben gestellte Frage.

Er weist dabei zunächst darauf hin, dass der Kleber kein ungemengter Körper, sondern ein Gemenge von mehreren Körpern, nämlich Pflanzenfibrin, Pflanzenleim und Pflanzencaseïn, ist, die zwar aus gleichen Grundstoffen aufgebaut sind, aber ein verschiedenes chemisches Verhalten zeigen und nur die Unlöslichkeit in Wasser gemein haben. Wegen des verschiedenen Verhaltens der Gemengtheile des Klebers sei die Untersuchung dieses Körpers schwierig, und auch die erwähnte, den Kleber-Gemengtheilen gemeinschaftliche Eigenschaft sei nicht geeignet, die Untersuchung zu genauen Resultaten zu führen.

Was ferner die Untersuchungsmethode anbetrifft, so kommen diejenigen Methoden, welche nur der Chemiker ausführen kann, hier nicht in Betracht, sondern es sind hier nur die Methoden zu berücksichtigen, welche sich auch für den Praktiker (Müller, Bäcker etc.) eignen. Hiernach bleibt für die Erörterung nur die Methode übrig, nach welcher man den Klebergehalt der Mehle durch Auskneten unter Wasser ermittelt; denn das Robine'sche Mehlprüfungsverfahren (mittelst Essigsäure) giebt keine zutreffenden Resultate und dürfte auch von Praktikern wenig ausgeübt worden sein. Zur Bestimmung des Klebergehaltes durch Auskneten bildet man bekanntlich aus dem zu untersuchenden Mehle unter Zusatz von Wasser einen festen, nicht klebrigen Teig, schlägt diesen in feine Leinwand ein und knetet ihn, oder auch ohne ihn in Leinwand einzuschlagen, unter einem Wasserstrahle oder in einem Becken mit einem hinlänglichen Wasserquantum aus. Nach längerem oder kürzerem Kneten ballen sich die Klebertheilchen zusammen, und wenn alle Stärke ausgewaschen ist, wenn also das Waschwasser klar abfliesst, ist die Operation beendet. Diese Methode leidet an verschiedenen Mängeln. Zunächst ist der Wasserzusatz bei der Teigbildung auf die zu gewinnende Klebermenge von entscheidendem Einfluss. Setzt man bei der Teigbildung das Wasser nur in sehr kleinen Mengen zu, so erhält man aus einem und demselben Mehl eine grössere Kleberausbeute, als wenn das zur Teigbildung erforderliche Wasser auf ein Mal zugesetzt wird. Giebt man Wasser im Ueberschuss hinzu, so kann man so weit gelangen, dass sich aus dem Mehle gar kein Kleber auswaschen lässt. Das Ergebniss hängt also sehr von der Art und Weise der Ausführung der Methode ab. Ferner ist der Wassergehalt des Klebers nicht constant, und das Gewicht desselben fällt natürlich verschieden aus, je nachdem er mehr oder weniger Wasser enthält. Es kommt in dieser Hinsicht darauf an, ob die Menge des gewonnenen Klebers sofort oder nach einiger Zeit oder nach einigem Kneten zwischen den Händen bestimmt wird. Ein und dasselbe Kleberquantum ergiebt nach diesen drei

Verfahrungsarten drei verschiedene Resultate. Auch ist die Erkennung des Punktes, wo alle Stärke ausgewaschen ist, nicht ganz leicht. Oft fliesst das Waschwasser scheinbar klar ab, während die Jodprobe im Kleber noch die Anwesenheit von Stärke nachweist.

Wollte man aber auch von diesen Mängeln absehen, so haften doch der Methode noch weitere Mängel an, welche sie vollständig werthlos erscheinen lassen. Der Kleber ist bekanntlich der stickstoffhaltige Bestandtheil des Mehles. Feines Mehl enthält nun weniger Stickstoff, als die gröberen Mehlsorten; nichts destoweniger erhält man aber beim Auskneten aus den feineren Mehlsorten eine grössere Ausbeute an Kleber, als aus den gröberen. Ferner sind fast jeder Mehlsorte Kleietheilchen beigemengt, den feineren Mehlsorten in geringerer, den gröberen in grösserer Menge. Diese Kleietheilchen vereinigen sich beim Auskneten mit dem Kleber und erscheinen schliesslich als Kleberausbeute. Endlich wird der Kleber nie vollständig gewonnen, sondern stets geht ein Theil desselben in kleinen Theilchen in den Waschwässern mit der Stärke fort.

Erwägt man alle diese Punkte, so ergiebt sich, dass man durch Auskneten unter Wasser den Klebergehalt der Mehle nicht mit auch nur einiger Genauigkeit ermitteln kann, dass also diese Methode völlig werthlos ist, falls es darauf ankommt, die Menge des Klebers zu bestimmen, welche in irgend einem Mehle, es sei hoch oder flach gemahlen, enthalten ist. Es sind deshalb alle Zahlen, welche auf Grund dieser Untersuchungsmethode gewonnen sind, zurückzuweisen. Eben so sind alle Schlüsse, welche auf Grund so gewonnener Zahlen über die Güte der Erzeugungsmethode eines Mehles gezogen sind, als jeder Zuverlässigkeit entbehrend zurückzuweisen. Bezüglich des letzteren Punktes bemerkt der Verf. noch Folgendes.

Die Frage: gestattet die (durch Auskneten) gewonnene Klebermenge einen Schluss auf die Güte der Erzeugungsmethode des betreffenden Mehles? ist zu verneinen. Der Verf. konnte zum Zwecke seiner Untersuchung über ein umfassendes Material verfügen, da ihm die Frucht, sowie sämmtliche Mahlprodukte

der Flachmüllerei,
„ Halbhochmüllerei,
„ Hochmüllerei (süddeutsches System),
„ „ (ungarisches System), Steinmehl,
„ „ „ „ Walzmehl,
„ „ (deutsches System), Walzmehl,

in je zwei Suiten, aus verschiedenen Mühlen stammend, zu Gebote standen. Die Versuche wurden mit einer Genauigkeit ausgeführt, wie sie die Untersuchungsmethode nur zuliess. Auch wurde Alles gethan, um Fehler zu beseitigen, resp. die unvermeidlichen constant zu machen. Es wurden einige Hundert verschiedene Mehlsorten oft mehrfach untersucht; die Resultate ergaben aber nicht den geringsten Anhalt für die Bejahung der obigen Frage. Selbst todtgemahlenes (geschliffenes) Mehl ergab eine derartige Kleberausbeute, dass ein Schluss auf die Erzeugungsmethode des Mehles durchaus verfehlt sein würde. Indess haben diese Untersuchungen auf der anderen Seite

zu Resultaten geführt, welche hoffentlich für die Industrie von Nutzen sein werden.

Bevor indess von diesen Resultaten die Rede ist, mögen noch einige Worte über die Frage: welche Bedeutung hat die Ermittelung des Klebergehaltes der Frucht für die Müllerei? folgen. Es wird gewiss Vielen klar geworden sein, dass die Kenntniss des Klebergehaltes eines Mehles so lange gar nichts bedeutet, als man die Kenntniss des Klebergehaltes der Frucht, aus welcher das betreffende Mehl gewonnen ist, entbehrt. Indess wenn auch beide Zahlen, sowohl die für die Frucht, als die für das Mehl, vorliegen, können dieselben doch so lange keine Sicherheit gewähren und nicht zu richtigen Schlüssen führen, als sie durch die höchst mangelhafte Methode des Ausknetens gewonnen sind.

Bei allen Untersuchungen, die man bisher über den Kleber angestellt hat, fragte man, so viel der Verf. weiss, seitens der Praktiker (Müller etc.) nur nach der Menge desselben. Da nun mit der bisherigen Untersuchungsmethode durch Auskneten zuverlässige Resultate bezüglich der Menge nicht zu erhalten waren, so war der Verf. bemüht, ein von der Menge unabhängiges Kriterium zu finden, welches dem Praktiker als Fingerzeig dienen könnte. Als solches Kriterium glaubt er die Dehnbarkeit des Klebers ansehen zu dürfen. Fasst man den durch Auswaschen gewonnenen Kleber mit beiden Händen und entfernt diese von einander, so lässt sich der Kleber zu grösserer oder geringerer Länge ausziehen. Genaue Vergleichungen haben gezeigt, dass Kleber, der aus Mehl gewonnen war, welches sich als sehr backfähig erwies, sich zu beträchtlicher Länge dehnen liess, während Kleber, aus schlesischem Sommerweizen gewonnen, der wegen seines schlechten Verbackens berüchtigt ist, kurz abriss. Kleber, welcher aus todtgemahlenem (geschliffenem) Mehle hergestellt war, riss stets kurz ab; dagegen ergab ungarischer Hartweizen einen sehr dehnbaren Kleber; polnischer Weissweizen, welchen die betreffende Mühle nur mit Rothweizen vermischt vermahlte, gab gleichfalls einen verhältnissmässig kurzen Kleber.

Dem Verf. erscheint es jedenfalls richtiger, das Kriterium gut backenden Mehles in der Qualität des Klebers, statt in der Quantität zu suchen. Es ist bekannt, dass Mehl aus ausgewachsenem Weizen sich schlecht bäckt; dasselbe ist bei Mehl aus zu stark genetztem Weizen der Fall; nun ist aber leicht einzusehen, dass durch das Auswachsen und Netzen sich weniger die Quantität als die Qualität verändern muss. Dasselbe ist bei todtgemahlenem, geschliffenem Mehle der Fall. Das geschliffene Mehl, welches der Verf. untersuchte, ergab gegen gesundes Mehl durchaus nicht weniger Kleberausbeute; wohl aber zeigte sich ein grosser Unterschied hinsichtlich der Qualität; der Kleber riss ausserordentlich kurz ab.

In Folge dieser Wahrnehmungen geht der Verf. mit dem Gedanken um, ein Instrument zu construiren, um die Dehnbarkeit des Klebers zu messen; gelingt ihm dies, so hofft er damit der Mühlenindustrie einen wesentlichen Dienst zu leisten. Zuletzt richtet der Verf., da er seine Untersuchungen über den im Vorstehenden besprochenen Gegenstand noch eifrig fortsetzt, an Alle, welche sich für diese Arbeiten interessiren, die Bitte, seine Unter-

suchungen durch Uebersendung von Frucht- und Mehlproben unter Angabe des Erzeugungslandes zu unterstützen.

S. L. Schenk[1]) stellte die Resultate der Arbeiten über die Vertheilung des Klebers im Weizenkorn, ergänzt durch eigene mikrochemische Versuche, zusammen.

Walter Nägeli[2]) lieferte Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe. In einer unter diesem Titel erschienenen Abhandlung (Leipzig, bei Engelmann) hat der Verf. darzulegen gesucht, dass die Stärke, wie wir sie in den Stärkekörnern haben, aus einer Reihe von Modifikationen bestehe, und dass sie durch eine weitere Reihe solcher Modifikationen oder chemischer Verbindungen schliesslich in eine mit Jod sich gelb färbende Dextrinart übergeführt werden könne, welche endlich sich in Zucker verwandelt oder in zwei Zuckerarten spaltet. Er giebt hier einen Umriss der hauptsächlichsten Thatsachen und der Schlüsse, welche sich aus diesen Thatsachen zu ergeben scheinen, indem er, was die nähere Ausführung und Begründung und namentlich die Besprechung der Literatur betrifft, auf die ausführlichere Abhandlung verweist.

Wenn man Stärkemehl mit verschiedenen Agentien, insbesondere mit nicht allzu concentrirten mineralischen Säuren, in der Kälte behandelt, so wird bekanntlich der eine, sich mit Jod blau färbende Theil oder, wie der Verf. ihn der Kürze wegen nennt, die „blaue“ Modifikation ausgezogen, indem sie zersetzt in Lösung gebracht wird, während der sich nicht oder gelb färbende Theil, die „gelbe“ Modifikation, noch mit der Structur der ursprünglichen Körner ungelöst zurückbleibt. Die genannten beiden Modifikationen nun sind nicht als scharf getrennte Theile in der Stärke enthalten; sie sind vielmehr durch Uebergänge verbunden, die sich mit Jod violett, roth, rothgelb färben. Die „gelbe“ Modifikation ist die widerstandsfähigste im Stärkekorn. Sie ist im Wasser unlöslich und lässt sich auch beim Kochen mit demselben oder bei der Behandlung mit Säuren u. s. w. am schwierigsten verändern. Ja, die extremste Form, welche den festeren Arten der Cellulose eng verwandt oder damit identisch zu sein scheint, ist fast unangreifbar. Selbst nach sehr lange fortgesetzter Einwirkung bleibt ein Theil der Substanz ungelöst. Geschah die Behandlung mit Säuren in der Kälte in der Art, wie der Verf. es angegeben hat, so dass die Körner nicht aufquellen, so erkennt man, dass das ungelöst Zurückbleibende die äussersten Theile, die „Hüllen“ der Stärkekörner sind, welche sich zuletzt wohl auch, wenn gleich äusserst langsam, lösen werden. Je mehr wir uns von diesem dichtesten Theile gegen den „blauen“ hin bewegen, um so leichter löslich und zersetzbar wird die Substanz. Entsprechend wächst zu gleicher Zeit auch die Verwandtschaft zu Jod. Ein Gemenge der verschiedenen Modifikationen, also z. B. Kartoffelstärke, färbt sich daher immer zuerst blau, indem die „blaue“ Substanz das Jod für sich in Anspruch nimmt. Tritt nun eine langsame Ver-

1) S. L. Schenk, Bayer. Bierbrauer 1874 Nr. 2 p. 30; Nr. 4 p. 56.
2) Walter Nägeli, Annal. der Chemie u. Pharm. CLXXIII p. 218; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1297; Chem. Centralbl. 1874 p. 809.

änderung ein, so wird zuerst der „blaue" Theil als der schwächste zersetzt, und es wird nun die nächste Modifikation sichtbar, welche dann ihrerseits verschwindet, wodurch die folgende deutlich wird, u. s. w. Dem entsprechend werden die mit kalter Säure behandelten Stärkekörner durch Jod anfangs blau, später violett, dann roth, schliesslich rothgelb und gelb gefärbt.

Wenn auch die Jodreaktion nicht auf der Bildung von chemischen Verbindungen beruht, so ist sie immerhin von grossem Werth, da sie gewisse Eigenschaften der Substanz kund giebt. Sie scheint um so wichtiger zu sein, weil sie bei richtiger Ausführung, wie der Verf. es angegeben, immer auch übereinstimmende und charakteristische Resultate liefert. Sie zeigt, dass, je grösser die Verwandtschaft einer Substanz zum Jod ist, aus um so verdünnteren Lösungen dasselbe von ihr aufgenommen wird, während eine Modifikation mit geringerer Verwandtschaft in derselben Lösung noch ungefärbt bleibt. In Folge dessen tritt auch die Entfärbung einer durch Jod gefärbten Substanz beim Erwärmen entsprechend dieser Verwandtschaft bei höherer oder niederer Temperatur ein. Wahrscheinlich kommt hinzu, dass die Substanz auch eine um so grössere Menge von Jod aufzunehmen vermag, je grösser die Verwandtschaft zu demselben ist. Nach Maassgabe der letzteren haben ferner Jodverbindungen, welche die Färbung durch Jod immer modificiren, einen geringeren oder grösseren Einfluss auf dieselbe, in der Art, dass der durch reines Jod hervorgebrachte Farbenton durch Jodkalium oder Jodwasserstoffsäure in der Richtung von Blau gegen Roth und Gelb um so stärker verändert wird, je geringer die Verwandtschaft der Substanz zum Jod ist. Endlich nähert sich die Farbe der mit Jod imprägnirten Substanzen mit der zunehmenden Verwandtschaft immer mehr dem Blau. Den abnehmenden Verwandtschaftsgraden entspricht die Farbenreihe: blau, violett, roth, rothgelb, gelb. Demgemäss hat die „blaue" Modifikation der Stärke die grösste Verwandtschaft zu Jod. Keine sich violett, roth u. s. w. färbende Substanz besitzt eine grössere.

Beim Kochen der Stärke mit Wasser oder bei der Behandlung von zerschnittenen Stärkekörnern mit kaltem Wasser, in welchem Fall übrigens auch schwache Quellung eintritt, geht etwas Substanz in Lösung, wenn man die letztere nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauch auffasst, nämlich als eine mit unseren Hülfsmitteln klar aussehende Vertheilung, ohne dass damit nothwendig Diffusion durch organisirte Membranen verbunden wäre. Dabei gehen hauptsächlich die am meisten von Wasser durchdrungenen Theile des Korns, die sogenannten „weichen" Schichten, in Lösung. Da aber letztere sowohl von dem „blauen" als von dem „gelben" Theil enthalten, indem alle Modifikationen überall im Korn innig gemengt sind, nur mit dem Unterschiede, dass die weichen Theile mehr von der „blauen", die dichten mehr von der „gelben" in sich schliessen, so haben wir auch in unserer Lösung nicht blos „blaue", sondern auch „gelbe" Substanz. Und zwar wird die letztere durch die erstere in Lösung gehalten. Verschwindet der „blaue" Theil aus derselben, z. B. durch Zersetzung mittelst Fäulnisshefe (Stehenlassen der Lösung an der Luft), so fällt nun der andere heraus, während die Lösung klar bleibt, wenn man die Fäulniss ausschliesst. Durch erneutes

Kochen mit Wasser bildet sich aus der „gelben" wieder eine gewisse Menge „blaue" Modifikation, welche im Stande ist, auch von der „gelben" unverändert mit in Lösung zu nehmen. Wird die Substanz rasch aus der Lösung ausgeschieden, z. B. durch Gefrierenlassen oder durch Fällungsmittel (Alkohol, Gerbsäure etc.), so werden alle Modifikationen gefällt. Man hat ein Gemenge wie in der ursprünglichen Stärke, welches sich entsprechend mit Jod nun blau färbt. Die verschiedenen Stärkearten unterscheiden sich durch verschiedene Mischungsverhältnisse der genannten Modifikationen. Kartoffelstärke enthält viel von der „blauen" und noch mehr von der „gelben", dagegen nur wenig von den Uebergangsstufen. Weizenstärke enthält weniger „gelbe" und keine oder fast keine „blaue" Substanz, dagegen sehr viel „violette" oder „rothviolette". Durch Kochen mit Wasser entsteht jedoch auch hier die „blaue" Modifikation. Länger gekochter Weizenstärke-Kleister färbt sich rein blau, nicht, wie das ursprüngliche Stärkemehl, violett.

Bei der Behandlung des Stärkemehls mit Säuren in der Kälte bleibt, wie oben angegeben, der „gelbe" Theil ungelöst zurück. Man sollte nun erwarten, dass daraus durch Kochen mit Wasser eine Stärkelösung, wie die eben beschriebene, erhalten werde. Dies ist aber, wenigstens bei einer Dauer der Einwirkung, wie der Verf. sie anwendete, nicht der Fall. Die Substanz ist jetzt verändert. Beim Kochen mit Wasser löst sich der grösste Theil davon auf. Diese Lösung färbt sich nun aber mit reinem Jod nicht blau, sondern violett, auf Zusatz von überschüssiger Jodlösung nicht grün, sondern roth. Während Stärkelösung durch Abdampfen oder Gefrieren Ausscheidungen giebt, welche durch Jod blau gefärbt werden, und welche nie Doppelbrechung, also mit dem Polarisationsmikroskop keine Farben zeigen, giebt unsere neue Lösung krystallinische Ausscheidungen, welche sich mit Jod nicht oder sehr schwach gelb färben. Diese krystallisirbare Substanz ist das Amylodextrin des Verf. Die auf irgend welche Weise ausgeschiedene Substanz färbt sich durch Jod nur schwach gelblich, in Lösung dagegen zuerst violett, nachher roth, woraus ersichtlich ist, dass wir es auch hier mit zwei Modifikationen zu thun haben. Der Verf. hat auch in der That zwei solche getrennt erhalten, und zwar durch partielles Fällen der mit Jod gefärbten Lösung durch essigsaures Natron. Beide krystallisiren für sich wie das Gemisch; die Lösung der einen färbt sich violett, die der anderen roth. Die erstere hat zu Jod grössere Verwandtschaft, jedoch natürlich eine geringere, als Kartoffelstärke sie besitzt. Wie die Jodstärke wird auch Jodamylodextrin durch verschiedene Substanzen aus seinen Lösungen gefällt, aber auch hier schwieriger, als Jodstärke, und zwar mit blauer oder blauvioletter Farbe, während sich, wie oben bemerkt, die zuerst ausgeschiedene Substanz nachträglich mit Jod nicht oder kaum gelblich färbt.

Durch Farbstoffe werden die Scheibchen, wie die unveränderten Stärkekörner, nicht gefärbt. Letztere nehmen nur dann Farbstoff auf, wenn sie etwas gequollen sind, während Amylodextrin, da es nicht aufquillt, überhaupt nicht gefärbt werden kann. Durch alle Mittel, durch welche Stärke verändert wird, wird Amylodextrin in Zucker verwandelt, immer aber leichter und vollständiger, als Stärke. Insbesondere bildet auch Kalilauge ziemlich rasch

eine gewisse Menge von Zucker, so dass Amylodextrin, wie dies auch Dextrin thut, die Fehling'sche Lösung reducirt. Die Reduktion rührt in beiden Fällen nicht von vorher schon beigemengtem Zucker her, sondern von Zucker, der sich unmittelbar beim Erhitzen mit Kalilauge bildet. Bei der weiteren Umwandlung geht Amylodextrin, und zwar in seiner Gesammtheit, zunächst in Dextrin über, so dass das letztere also nicht als Spaltungsprodukt auftritt. Auch von diesem giebt es wahrscheinlich zwei verschiedene Modifikationen, von denen sich die eine mit Jod roth, die andere gelb oder braun färbt. Die erstere ist diejenige, welche sich zuerst bildet, und welche auch die grössere Verwandtschaft zu Jod besitzt. Eine Dextrinart, die sich mit Jod gar nicht färbt, giebt es nicht.

Das Dextrin unterscheidet sich von Amylodextrin dadurch, dass es schon in kaltem Wasser leicht löslich ist. Diese Löslichkeit ist so gross, dass sich die Substanz beim Abdampfen nie ausscheidet, bis sie schliesslich zu einer in kaltem Wasser wieder eben so leicht löslichen glasartigen Masse eintrocknet. Auch beim Fällen mit Alkohol, wodurch übrigens die Substanz schwerer gefällt wird, als Amylodextrin, werden nie Krystalle erhalten. Die übrigen Eigenschaften des Dextrins stimmen mit denen des Amylodextrins überein. Die ganze Stärkegruppe stellt nach dem Vorhergehenden eine allmälige Uebergangsreihe dar von der sich gelb färbenden Modifikation der Stärke durch die „rothe" und „violette" zur „blauen", welche die Mitte der ganzen Reihe, zugleich mit der grössten Verwandtschaft zu Jod, darstellt, dann durch das „violette" und „rothe" Amylodextrin und durch das „rothe" Dextrin endlich zum „gelben". Erst dieses letztere kann sich in Zucker verwandeln.

Den Unterschied dieser Substanzen oder Modifikationen kann man in einer Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung suchen; man kann ihn aber auch nur wechselnden physikalischen Verhältnissen zuschreiben; denn die Verschiedenheit der Eigenschaften ist doch nicht der Art, dass man unbedingt auf chemische Unterschiede schliessen müsste. Im Gegentheil sind die Eigenschaften dieser Substanzen eigentlich nicht streng geschieden; sie zeigen mehr nur gradweise Abstufungen. Es könnte also wohl die ganze Reihe ein einziges chemisches Individuum mit wechselnden physikalischen Theilchen darstellen. Die Verschiedenheit würde dann darin bestehen, dass diese Theilchen von der „gelben" Stärke, wo sie am grössten wären, beständig an ihrer Grösse abnähmen bis zum gelben Dextrin. Bei letzterem hätten wir also die grösste Vertheilung der Substanz, also auch die leichteste Zersetzbarkeit. Die Stärkelösung bestände dann in einer Vertheilung in mehr oder weniger unregelmässige Trümmer und Flocken, die Amylodextrinlösung dagegen in einer Vertheilung in gleichartige Theilchen, welche in Folge dieser Gleichförmigkeit das Vermögen hätten, sich zu Krystallen aneinander zu legen.

Liegt der Unterschied in der chemischen Constitution, so könnte er auf der procentischen Zusammensetzung beruhen, so dass jede folgende Modifikation ein gewisses Mehr an Wasserbestandtheilen enthielte, oder dann in einer Isomerie. Für das erstere, welches nach den Eigenschaften wohl das

wahrscheinlichere wäre, sprechen die Analysen nicht. Zwar passen die Bestimmungen des Amylodextrins besser auf die oben angegebene Formel, welche in der That mehr Wasser enthält, als die gewöhnliche Stärkeformel; aber auch die Analysen der Stärke stimmen, wenn die Substanz im Wasserbade getrocknet wurde, besser mit der Formel des Verf. überein, und die von Anderen und von ihm ausgeführten Analysen von Dextrin geben keinen grösseren Gehalt an Wasserbestandtheilen an.

Soll der Unterschied ein chemischer sein, so wäre er es nur in sofern, als es zwei oder drei chemische Verbindungen gäbe: Stärke, Amylodextrin und Dextrin. Die verschiedenen Stärkemodifikationen wenigstens beruhen wohl nur auf physikalischen Unterschieden. Denn wir finden hier eine sehr grosse Zahl von Formen, indem z. B. auch der „gelbe" Theil nicht homogen ist; ja, wir haben es eigentlich mit einer ganzen Reihe allmälig in einander übergehender Modifikationen zu thun. Ebenso scheinen auch die Eigenschaften der beiden Amylodextrinarten nicht in der Weise verschieden zu sein, dass man auf zweierlei chemische Verbindungen schliessen dürfte. Zwischen Stärke und Amylodextrin könnte die Kluft freilich vielleicht grösser erscheinen. Wenn wir aber die blaue Substanz für sich dargestellt hätten, so würde sie wohl von dem reinen „violetten" Amylodextrin nicht wesentlich abweichen. Die bis jetzt bekannten Unterschiede der verschiedenen Substanzen der Stärkegruppe lassen also wohl eine Zurückführung auf physikalische Eigenthümlichkeiten zu, und so lange nicht charakteristischere gefunden sind, dürften wir, meint der Verf., uns mit dieser einfacheren Anschauungsweise begnügen.

Musculus[1]) macht Mittheilungen über die lösliche Stärke, die noch nicht völlig zum Abschluss gediehen sind.

A. Poehl[2]) ermittelte die Dextrose (Glycose) im Roggen- und Weizenmehl. Vom Jahre 1833, seitdem de Saussure seine Arbeit über die Bestandtheile des Weizenkornes veröffentlicht und die Frage über die Existenz des Zuckers im Korne oder im Mehle angeregt hatte, sind die Ansichten der Chemiker verschieden gewesen und noch bis jetzt nicht übereingekommen, so dass Ritthausen (1872) bei Besprechung dieses Punktes seinen Zweifel über die Vermuthungen von de Saussure ausspricht. Nach de Saussure besitzt ein von ihm aus der weingeistigen Lösung des Klebers dargestellter Körper, den er Mucin nannte, die Eigenschaft Stärke in Zucker zu verwandeln. Mège-Mouriès nannte den zuckerbildenden Körper Cerealin und behauptete, dass dieser in Gegenwart von Wasser die Stärke in Glycose verwandelt; doch war es ihm nicht möglich, seine Annahme, dass die Glycose im Korne nicht existirt, experimentell zu beweisen. Peligot und Krocker behaupteten, dass weder im Korne noch im gemahlenen Ge-

1) Musculus, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 2 p. 26.
2) A. Poehl, Pharm. Zeitschrift für Russland 1874 XIII p. 321; Chem. Centralbl. 1874 p. 519.

treide Zucker vorhanden wäre. Das von ihnen angewandte saccharimetrische Verfahren bestand darin, dass die Menge des gelöschten Kalkes bestimmt wurde, welche sich in einer zuckerhaltigen Flüssigkeit löst, indem der gelöste Kalk und der in der Flüssigkeit gelöste Zucker proportional sind. E. v. Bibra fand bei der Controle der Arbeiten von Krocker und Peligot, dass sich alle Beide geirrt haben, indem er durch den Gährungsprocess und durch polarisirtes Licht im wässrigen Auszuge des zerstossenen Weizens Zucker fand; so kommt v. Bibra zu folgendem Ausspruche: „Ich glaube, dass der Zucker, welcher im Mehle des Weizens gefunden wird, nicht erst durch die Behandlung mit Wasser oder durch irgend einen Vorgang beim Mahlen erzeugt wird, sondern dass er bereits im Weizenkorne existirt." Dem Verf. ist es gelungen, durch folgende Versuche nachzuweisen, dass Glycose im Roggen- wie im Weizenkorne nicht existirt, sondern unter gewissen Bedingungen sich erst bildet. Die Methoden, die von den oben erwähnten Forschern angewandt wurden, konnten bei einer Untersuchung auf den Gehalt von Glycose nie zu einem negativen Resultate führen, aus dem Grunde, weil sie das Korn stets in Gegenwart von Wasser bearbeiteten und durch diesen Umstand eine Glycosebildung hervorriefen. Um die zu untersuchenden Weizen- und Roggenkörner möglichst trocken zu erhalten, befreite Verf. dieselben vom hygroskopischen Wasser, indem er sie im Luftbade bei 90°C. bis zum constanten Gewichte trocknete, alsdann zerstiess er sie möglichst schnell in einem Mörser und dirigirte dieses Mehl mit Alkohol (95 Proc.). Bei dieser Operation musste sich die vorhandene Glycose lösen. Den alkoholischen Auszug dampfte Verf. über dem Wasserbade ein, behandelte den Rückstand mit Wasser, filtrirte die Lösung und trennte somit die unlöslichen Eiweisskörper vom Zucker. Die erhaltene Flüssigkeit untersuchte er nach Fehling auf den Gehalt an Dextrose und erhielt sowohl beim Weizenkorne wie beim Roggenkorne negative Resultate. Folglich ist also weder im Weizenkorne noch im Roggenkorne Glycose vorhanden. Mit dem nächstfolgenden Versuche weist Verf. nach, dass eine so geringe Quantität Wasser, wie das hygroskopische, beim Zerstossen der Körner schon Ursache zur Zuckerbildung geben kann. Zu diesem Zwecke wurden sowohl Weizen- wie Roggenkörner zerstossen, ohne dieselben vorher zu trocknen und alsdann unterwarf Verf. sie derselben obenerwähnten Untersuchung, die er angewandt hatte, um die Abwesenheit der Glycose zu beweisen. Zum Resultat erhielt er, dass eine Zuckerbildung stattgefunden hatte, denn in den schliesslich erhaltenen wässrigen Lösungen war Dextrose nachweisbar. Die Nothwendigkeit des Zerkleinerns der Körner zur Zuckerbildung erklärt sich dadurch, dass unter solchen Umständen die Einwirkung des Mucedin's auf die Stärke möglich ist, weil die Eiweisskörper in den äusseren Zellenschichten des Kornes (Sarcocarpium, Endocarpium, Testa und Perisperm) liegen, die Stärkemehlzellen dagegen vorwiegend den centralen Theil des Kornes bilden. Die Quantität der sich unter obenerwähnten Umständen bildenden Glycose ist eine äusserst geringe und soll in einem gut conservirten Roggen- oder Weizenmehl nicht viel betragen. Findet man eine grössere Menge Glycose darin, so kann man sicher annehmen, dass das Mehl feucht war.

L. Bondonneau[1]) stellte Untersuchungen an über das Dextrin. Um reines, d. h. zuckerfreies Dextrin zu erhalten, verfuhr der Verf. folgendermaassen: Dextrin des Handels, welches durch Rösten von Stärke erhalten war und 2,4 Proc. Traubenzucker enthielt, wurde in kaltem Wasser aufgelöst, die Flüssigkeit mit etwas Knochenkohle vermischt, filtrirt, mit Kupferchlorid und darauf bis zur Wiederauflösung des zuerst entstandenen Niederschlages mit Natronlauge versetzt und endlich behufs der Zerstörung des Traubenzuckers durch den Sauerstoff des Kupferoxyds eine halbe Stunde lang gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit, welche noch Kupfer enthielt, also blau war, von dem entstandenen Kupferoxydul getrennt; sie wurde dann möglichst concentrirt, nach dem Erkalten vorsichtig mit Salzsäure angesäuert, und darauf das Dextrin durch Alkohol daraus gefällt. Es wurde wieder in Wasser aufgelöst, die Lösung mit thierischer Kohle entfärbt, das Dextrin wieder durch Alkohol niedergeschlagen, und dieses Verfahren wiederholt, bis das Dextrin beim Verbrennen keine Asche mehr zurückliess. Endlich wurde dasselbe bei höchstens 70° C. getrocknet.

Das so erhaltene weisse Dextrin löst sich in kaltem Wasser vollständig auf und wird durch Jod dunkelroth gefärbt (die Färbung verschwindet beim Erwärmen auf 40°, erscheint aber beim Erkalten wieder); es enthält nur höchstens 0,002 Traubenzucker, welcher beim Trocknen des Dextrins entstand; denn vorher enthielt dasselbe keine Spur von Traubenzucker. Solches reines Dextrin, ebenso wie dasjenige, mit ihm identische, welches auf dieselbe Weise aus durch Behandlung von Stärke mit einer verdünnten Säure dargestelltem Dextrin bereitet ist, giebt mit alkalischer Kupferlösung keinen Niederschlag und mit Natronlauge keine Färbung. Dass das gewöhnliche Dextrin aus alkalischer Kupferlösung Kupferoxydul abscheidet und sich mit Natronlösung mehr oder weniger stark bräunt, rührt nur von dem darin enthaltenen Traubenzucker her. In einem Dextrin, welches erhalten war, indem man eine durch Behandlung von Stärke mit verdünnter Schwefelsäure bei 100° C. erhaltene Dextrinlösung mit Alkohol fällte und das Ausgeschiedene wiederholt in Wasser auflöste und wieder durch Alkohol fällte, fand der Verf. durch Prüfung mittelst Kupferlösung 9,8 Proc., in durch Rösten von Stärke dargestellten Dextrinsorten des Handels 2—6 Proc. Traubenzucker.

Der Verf. hat Versuche darüber angestellt, warum bei der Darstellung des Dextrins durch Rösten der Stärke bei 200° neben dem Dextrin auch Traubenzucker entsteht. Zu diesem Zweck behandelte er, um sich ein möglichst reines Material zu verschaffen, da die Kartoffelstärke immer sauer reagirt, — sei es nun, dass der Fabrikant Säure dazu gebraucht hat, um sie zu bleichen, sei es, dass die Säure (welche 0,00035 bis 0,002 Aequivalent beträgt) durch eine Gährung entstanden ist, wonach sie Schwefelsäure, Milchsäure oder Buttersäure sein kann —, zunächst gute Kartoffelstärke mit schwach ammoniakalischem Wasser und wusch sie dann wiederholt mit reinem Wasser, worauf sie bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und gesiebt

1) L. Bondonneau, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 1 p. 50; Nr. 3 p. 149; Dingl. Journ. CCXII p. 489; Polyt. Centralbl. 1874 p. 541.

wurde. Solche ganz neutral reagirende Säure wurde in eine Trockenröhre gebracht, und diese in einem Paraffinbade nach und nach auf 145° erhitzt, während man völlig trockene Luft durch sie hindurch leitete, um die Stärke von allem Wasser zu befreien. Beim ersten Versuche wurde auch, als man sodann die Temperatur auf 200° steigerte, um die Stärke in Dextrin zu verwandeln, trockene Luft hindurch geleitet. Man erhielt dabei ein Dextrin, welches nur höchstens 0,25 Proc. Traubenzucker enthielt und sich deshalb beim Kochen mit Natron nur blassgelb färbte. Beim zweiten Versuche wurde über die in trockener Luft unterhalb 200° ausgetrocknete Stärke, während sie der Temperatur von 200° ausgesetzt wurde, feuchte Luft geleitet. Das dabei erhaltene Dextrin enthielt 1 Proc. Traubenzucker und färbte sich deshalb mit Natron viel dunkler gelb, als das vorige. Beide Proben von Dextrin waren übrigens gelb und in kaltem Wasser völlig löslich; die Probe vom ersten Versuch gab mit Jod eine violette, diejenige vom zweiten Versuch eine violettrothe Färbung. Beim dritten Versuche wurde ebenso wie beim ersten, beim vierten ebenso wie beim zweiten verfahren; man hatte aber der Stärke 0,00035 Aequivalent Säure (welche Säure, ist nicht gesagt) zugesetzt. Bei diesen beiden Versuchen wurde ein dunkelgelbes Dextrin erhalten, welches sich mit Jod roth, mit Natron braun färbte; dasjenige vom dritten Versuch enthielt 1,70, dasjenige vom vierten Versuch 2,30 Proc. Traubenzucker. Die Gegenwart einer sehr geringen Menge von Säure befördert übrigens sehr die Umwandlung der Stärke in Dextrin, indem, dieselbe Dauer des Röstens und dieselbe Temperatur vorausgesetzt, eine neutrale Stärke ein Produkt giebt, welches eine Spur löslicher Stärke enthält, während dies bei dem Produkt aus saurer Stärke nicht der Fall ist.

Der Verf. zieht aus seinen Versuchen folgende Schlüsse: 1) Das Dextrin verwandelt sich bei hoher Temperatur, wenn ein mit Feuchtigkeit beladenes inertes Glas vorhanden ist, in Stärkezucker; 2) die Menge desselben ist um so grösser, je saurer das angewendete Stärkemehl ist; in diesem Falle geht auch die isomere Umwandlung schneller vor sich.

L. Bondonneau[1]) bespricht die Anwendung des Fecülometers zur Prüfung der Kartoffelstärke. Das Bloch'sche Fecülometer[2]) ist ein werthvolles Instrument und liefert gute Resultate, wenn die zu prüfende Kartoffelstärke von guter Beschaffenheit ist. Seine Anzeigen sind auch genau bei Produkten, die eine beträchtliche Menge von Unreinigkeiten enthalten; dies ist aber nicht der Fall, wenn die Unreinigkeiten nicht mehr als 2—3 Proc. betragen. Die häufigsten Ursachen von fehlerhafter Beschaffenheit der Kartoffelstärke sind folgende: 1) die Gährung; 2) Trocknen bei zu hoher Temperatur, wodurch Kleisterkörner entstehen; 3) die Gegenwart von Cellulosetheilen oder Sand in Folge einer schlechten Fabrikation; 4) eine Verfälschung der Kartoffelstärke mit pulverisirtem Kartoffelmark. In den beiden ersten Fällen ist der bei der Anwendung des Fecülometers entstehende Fehler nicht erheblich und erreicht meist nicht 1 Proc. Aber

1) L. Bondonneau, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 3 p. 147; Dingl. Journ. CCXIII p. 172; Polyt. Centralbl. 1874 p. 541.

2) Jahresbericht 1873 p. 546.

in den beiden letzten Fällen kann die Differenz zwischen dem wirklichen und dem durch das Fecülometer gefundenen Stärkemehlgehalt bis 3 Proc. betragen, ohne dass irgend etwas andeutet, dass man es mit einem verfälschten Produkt zu thun hat.

Der Verf. empfiehlt hiernach, bei der Prüfung einer gegebenen Sorte von Kartoffelstärke zunächst folgendes Verfahren anzuwenden, welches angiebt, ob bei derselben das Fecülometer angewendet werden kann, ohne Zweifel übrig zu lassen, oder ob man, um den Stärkemehlgehalt derselben zu erfahren, zu dem langwierigeren, aber sicheren Verfahren der Ueberführung des Stärkemehls in Traubenzucker und Bestimmung desselben mittelst Fehling'scher Kupferlösung seine Zuflucht nehmen muss. Man nimmt 4 bis 5 Grm. der Kartoffelstärke, vertheilt sie in ca. 100 Kubikcentim. Wasser und giesst zu der Mischung eine concentrirte Lösung von kaustischem Natron (ca. 3—4 Kubikcentim.), welche die Stärke auflöst. Ist dieselbe rein, so wird sie eine farblose, durchscheinende Masse geben; ist sie dagegen unrein, so wird die entstandene gallertartige Masse mehr oder weniger gelb und trübe sein. Will man die fremdartige Substanz mittelst des Mikroskops untersuchen, so versetzt man die Masse mit Salzsäure in starkem Ueberschuss, wodurch sie verflüssigt wird, indem die Gallerte in lösliche Stärke übergeht. Wenn die suspendirten Stoffe sich zu Boden gesetzt haben, was langsam erfolgt, decantirt man die Flüssigkeit und sammelt den Bodensatz. Bei der Betrachtung desselben durch das Mikroskop findet man meist Sand und besonders holzige Substanz, Ueberreste von Cellulose etc., deren Gegenwart die Ursache des Fehlers ist. Eine Kartoffelstärke z. B., welche 81,75 Proc. wirkliches Stärkemehl und 0,20 Proc. Cellulose enthält, zeigt im Fecülometer einen Stärkemehlgehalt von 85 Proc., also mehr als 3 Proc. zu viel.

M. Blumenwitz[1]) lieferte eine vortreffliche und ausführliche Beschreibung der Fabrikation der Stärke. Leider ist diese höchst beachtenswerthe Arbeit zu einer auszüglichen Mittheilung nicht geeignet. W. F. Gintl[2]) lieferte für den officiellen Ausstellungsbericht von 1873 eine Schilderung der Stärkefabrikation und der Verwerthung der Nebenprodukte derselben. G. Bouchardat[3]) untersuchte die in den sauren Waschwässern der Stärkefabriken[4]) enthaltenen Alkohole.

Literatur.

1) W. Nägeli, Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe in chem. und physiol. Beziehung. Mit 1 Tafel. Leipzig 1874. W. Engelmann.

---

1) M. Blumenwitz, Uhland's Maschinenconstrukteur 1874 Nr. 11 p. 173.

2) W. F. Gintl, Officieller Ausstellungsbericht: „Appreturmittel u. Harzprodukte" LXXIX. Heft; Wien 1874 (im Auszuge Dingl. Journ. CCXIV p. 221).

3) G. Bouchardat, Compt. rend. LXXVIII p. 1145; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 746.

4) Jahresbericht 1871 p. 564.

Brotbäckerei.

Monclar[1]) will das Mehl der Lupinen, Bohnen, Wicken zur Brotbereitung verwenden. Zu dem Ende unterwirft er das Mehl wiederholten Waschungen, um das ätherische Oel zu entfernen und dem Mehl den charakteristischen Geschmack zu nehmen. Hierauf knetet man wie gewöhnlich das Mehl mit Hefe. (Durch das Waschen wird aber doch auf jeden Fall ein Theil der Eiweisskörper entfernt. D. Redact.)

Adolf Ott[2]) lieferte eine (sehr beachtenswerthe) ausführliche Beschreibung der Herstellung des Horsford'schen Backpulvers (*Yeast-Powdre*)[3]).

A. Dupré[4]) gab Beiträge zur Bestimmung des Alauns (resp. der Thonerde) im englischen Brot[5]).

Literatur.

1) Th. Karr Callard, The Chemistry of Fermentation in the Process of Bread-Making. London 1874. Elliot Stock.

Zucker.

a) *Gewerbstatistisches über Rübenzuckerfabrikation.*

Die im Zollgebiete des deutschen Reiches in der Campagne 1873/74 in Betrieb gewesenen Rübenzuckerfabriken haben in der Zeit vom 1. September 1873 bis Ende Juni 1874 im Ganzen 70,509,191 Centner Rüben auf Zucker verarbeitet, während im gleichen Zeitraume der Vorcampagne 63,631,016 Ctr. versteuert worden sind. Die hiernach in der Campagne 1873/74 stattgefundene Mehrverarbeitung von 6,878,175 Ctr. ist lediglich der quantitativ günstig ausgefallenen Rübenernte von 1873 zuzuschreiben, welche es den Fabrikanten ermöglichte, ihren Betrieb auszudehnen. Die Qualität der gewonnenen Rüben hat dagegen den gehegten Erwartungen nicht vollständig entsprochen. Das Durchschnittsresultat der Campagne wird von den betheiligten Kreisen nicht als besonders erfreulich bezeichnet, da das Angebot von Roh- und raffinirtem Zucker im Allgemeinen weit stärker als die Nachfrage war, so dass die Fabrikanten und Raffinadeure ungeachtet der stark gestiegenen Fabrikationskosten sich successive in ermässigte Preise

---

1) Monclar, Compt. rend. LXXVII p. 1502; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 6 p. 283.

2) Adolf Ott, Dingl. Journ. CCXII p. 438; Polyt. Centralbl. 1874 p. 928.

3) Jahresbericht 1868 p. 470.

4) A. Dupré, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 757 p. 233; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 11 p. 503.

5) Jahresbericht 1857 p. 253; 1859 p. 331; 1863 p. 445; 1870 p. 379.

fügen mussten. Die gesammte zollvereinsländische Zuckerproduktion kann man für die Campagne 1873/74 auf ca. 5,640,700 Ctr. schätzen, während sie 1872/73 5,173,300 Ctr., 1871/72 nur 3,783,300 Ctr. betragen hat. Auf die einzelnen an der Rüberzucker-Industrie betheiligten deutschen Staaten vertheilen sich die oben nachgewiesenen Rübenmengen für 1873/74 und 1872/73 folgendermaassen: I. Bayern: 2 Fabriken; verarbeitete Rübenmengen: 1873/74: 235,635 Ctr., 1872/73: 257,910 Ctr., mithin 1873/74 weniger 22,275 Ctr. II. Preussen: 257 Fabriken; verarbeitete Rübenmengen: 1873/74.: 52,497,221 Ctr., 1872/73: 47,793,895 Ctr., 1873/74 mehr 4,703,326 Ctr. III. Württemberg: 6 Fabriken; verarbeitete Rübenmengen: 1873/74: 1,535,746 Ctr., 1872/73: 1,428,987 Ctr., 1873/74 mehr 106,759 Ctr. IV. Baden: 1 Fabrik; verarbeitete Rübenmengen: 1873/74: 663,457 Ctr., 1872/73: 516,274 Ctr., 1873/74 mehr 147,183 Ctr. V. Mecklenburg: 1 Fabrik; verarbeitete Rübenmengen: 1873/74: 105,800 Ctr., 1872/73: 39,900 Ctr., 1873/74 mehr 65,900 Ctr. VI. Thüringen: 6 Fabriken; verarbeitete Rübenmengen: 1873/74: 1,137,447 Ctr., 1872/73: 584,245 Ctr., 1873/74 mehr 553,202 Ctr. VII. Braunschweig: 28 Fabriken; verarbeitete Rübenmengen: 1873/74: 6,361,872 Ctr., 1872/73: 5,800,100 Ctr., 1873/74 mehr 561,682 Ctr. VIII. Anhalt: 35 Fabriken; verarbeitete Rübenmengen: 1873/74: 7,797,538 Ctr., 1872/73: 7,056,370 Ctr., 1873/74 mehr 741,168 Ctr. IX. Luxemburg: 2 Fabriken; verarbeitete Rübenmengen: 1873/74: 174,565 Ctr., 1872/73: 153,335 Ctr., 1873/74 mehr 21,230 Ctr. Ueberhaupt 338 Fabriken; verarbeitete Rübenmengen: 1873/74: 70,509,191 Ctr., 1872/73: 63,631,016 Ctr., 1873/74 mehr 6,878,175 Ctr. — In den vorstehend nicht mit aufgeführten deutschen Staaten sind in den Campagnen 1873/74 und 1872/73 Rübenzuckerfabriken nicht im Betriebe gewesen.

Die Zahl der Rübenzuckerfabriken, die Menge der von denselben verarbeiteten Rüben und des daraus gewonnenen Rohzuckers betrug im deutschen Reiche in den letzten 10 Betriebsjahren:

Betriebsjahr	Zahl der Fabriken	Rübenmenge	Rohzuckerproduktion
1873/74	338	70,509191 Ctr.	5,875230 Ctr.
1872/73	328	63,630977 „	5,173250 „
1871/72	309	45,018363 „	3,783324 „
1870/71	304	61,012912 „	5,259734 „
1869/70	296	51,691738 „	4,333844 „
1868/69	295	49,953656 „	4,162805 „
1867/68	293	40,593392 „	3,300276 „
1866/67	296	50,712709 „	4,024818 „
1865/66	295	43,452773 „	3,713912 „
1864/65	270	41,641204 „	3,413214 „

Die Rübenzucker-Industrie Oesterreich-Ungarns[1]) hat sich in folgender Weise entwickelt:

1) Vergl. Jahresbericht 1871 p. 571.

	Zahl der Fabriken	Verarbeitete Rübenmenge Wien. Ctr.		Zahl der Fabriken	Verarbeitete Rübenmenge Wien. Ctr.
1850/51	100	4,905677	1861/62	130	15,061438
1851/52	106	5,771794	1862/63	139	17,818376
1852/53	119	5,171919	1863/64	136	15,927913
1853/54	123	6,129788	1864/65	144	19,856121
1854/55	121	6,469142	1865/66	140	16,589158
1855/56	131	7,875191	1866/67	139	20,385757
1856/57	120	9,629912	1867/68	151	17,913451
1857/58	116	12,697259	1868/69	162	14,113403
1858/59	128	17,018279	1869/70	181	21,895632
1859/60	124	14,989400	1870/71	215	28,416308
1860/61	125	14,317890	1871/72	251	24,291475

Die Zahl der Fabriken hat sonach von 1850 bis 1872 um 151 Proc., die Menge des verarbeiteten Rohstoffes aber um 395 Proc. zugenommen. Im Betriebsjahre 1850/51 wurden im Durchschnitt von jeder einzelnen Fabrik 49,056 Ctr. Rüben verarbeitet, 1860/61 dagegen 114,543 Ctr. und 1870/71 sogar 132,170 Ctr. Bei ausreichender Rübenernte deckt die Produktion der österreichischen Zuckerfabriken nicht nur den Bedarf des Landes, sondern liefert auch ein bedeutendes Quantum für den Export in das Ausland. Im Durchschnitt der zehn Jahre 1860/71 belief sich der Werth der jährlichen Zuckereinfuhr Oesterreichs nur auf 685,375 fl., die Ausfuhr dagegen 4,960,000 fl. Von den 251 Fabriken, die in der Campagne 1871/72 im Betriebe waren, kommen 157 auf Böhmen, 47 auf Mähren, 10 auf Schlesien, 6 auf Niederösterreich, 5 auf Galizien und 26 auf Ungarn.

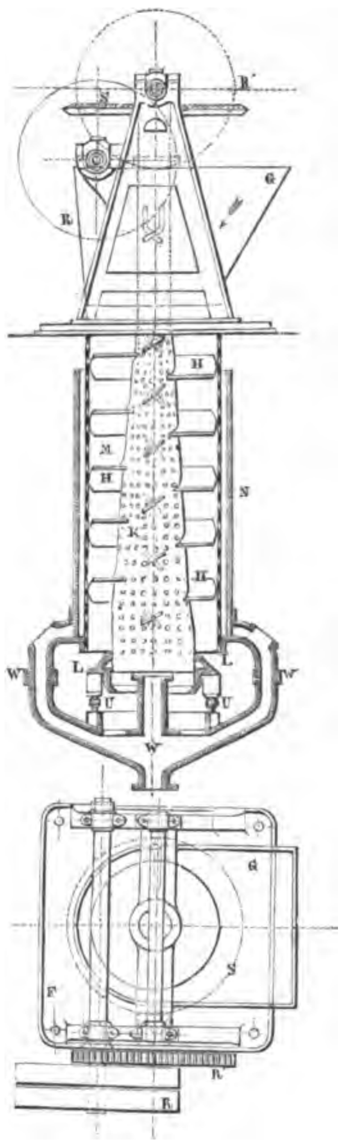
b) *Rübenzuckerfabrikation.*

F. A. Klusemann[1]) (in Magdeburg) construirte eine Entwässerungspresse für Rübenschnitte. Diese Presse ist (Fig. 73 und 74) im Verticaldurchschnitt und in der Ansicht von oben dargestellt. Mittelst der Riemenscheibe R werden die Rädervorgelege R' und S und mit ihnen die verticale, konische, hohle Spindel K in Bewegung gesetzt. Diese Spindel K ist von Gusseisen und hat Oeffnungen zum Ablaufe des abgepressten Wassers; sie trägt Schaufeln H, mittelst deren die durch den Trichter G aufgegebenen Rübenschnitzel in den immer enger werdenden Raum zwischen dem Konus K und dem gelochten Blechmantel M getrieben werden. Mittelst des Stellringes L, welcher von den Schrauben U gehoben oder gesenkt werden kann, wird die Durchlassöffnung für die entwässerten Schnitte regulirt. Je nachdem man mehr oder weniger entwässern will, hat man den Ring L zu heben oder zu senken, um die Abflussöffnung zu verkleinern oder zu vergrössern. Ein Blechmantel N verdeckt von aussen die Presse, und das in den Wasserablaufröhren W gesammelte Wasser wird durch

1) F. A. Klusemann, Organ des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1874 p. 176; Dingl. Journ. CCXII p. 38; Polyt. Centralbl. 1874 p. 655.

ein gemeinschaftliches Rohr fortgeführt. Die konische Pressspindel macht in der Regel $1^1/_2$ Umdrehungen pro Minute, und eine Presse genügt sodann zum Pressen von Schnitzeln aus ca. 1000 Ctr. Rüben (in 24 Stunden). Es ist gut, die Presse so zu disponiren, dass die entwässerten Schnitzel in einen direct darunter aufgestellten Bahnwagen fallen und leicht fortgeschafft werden können.

Fig. 73 u. 74.



Baudry Vater u. Sohn[1]) (in Arras) construirten eine continuirliche Walzenpresse zum Auspressen des Rübenbreies. F. Jicinsky[2]) beschreibt Fuckner's Diffusionsschneidmesser.

Baudet und Boire[3]) machen Mittheilungen über continuirlich wirkende Pressen zum Auspressen des Rübenbreies in den Zuckerfabriken. In der Campagne 1873/74 sind in den Rübenzucker-Fabriken wiederum diverse Walzenpressen in Thätigkeit gesetzt worden, und es ist gar nicht mehr daran zu zweifeln, dass sie die hydraulischen Pressen vollständig verdrängen werden. Um so schwerer wird bei der ziemlich bedeutenden Zahl der bisher aufgetauchten Systeme die richtige Wahl zu treffen sein, und die Verff. weisen im Nachstehenden auf einige hierbei in Betracht zu ziehende Umstände hin. Alle continuirlichen Pressen mit metallener Filtriroberfläche bestehen aus einem oder mehreren Walzensystemen. Jedes derselben besteht wiederum aus einem Filtrircylinder und einer massiven Walze, welche sich an den ersteren anschmiegt und gegen denselben einen grösseren oder geringeren Druck ausübt. Die in diese Kategorie gehörigen Walzenpressen weichen von einander in der Construktion der filtrirenden Oberflächen

1) Baudry, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 11 p. 524.
2) F. Jicinsky, Dingl. Journ. CCXIV p. 315.
3) Baudet und Boire, Journ. des fabricants de sucre 1874 p. 41; Zeitschrift für Zuckerindustrie 1874 p. 210; Polyt. Centralbl. 1874 p. 781.

wesentlich ab. Der Vorzug des einen oder des anderen Walzensystems ist in erster Reihe bedingt durch die Beschaffenheit, Haltbarkeit und leichte Reparatur der filtrirenden Fläche; dieselbe muss dem Zweck der Filtration des ausgepressten Saftes möglichst entsprechen, d. h. die geringsten Mengen von Fasern durchlassen. Bei der Saftgewinnung mittelst hydraulischer Pressen ist der auf den Rübenbrei ausgeübte Druck und die Dauer desselben bedeutend. Der Druck beträgt durchschnittlich 20 Kilo pro Quadratcentim. und hält etwa 10 Minuten an. Bei den Walzenpressen wird ein Druck von 50 Kilo pro Quadratcentim. ausgeübt; die Wirkungsdauer desselben ist aber eine sehr kurze. Bei den letzteren ist also der auf den Brei ausgeübte Druck ein viel grösserer, als bei den hydraulischen Pressen. Die Pressdauer spielt aber bei der Saftgewinnung eine ebenso wichtige Rolle, wie der Druck selbst, und zwar in dem Maasse, dass, falls ein und derselbe Rübenbrei der Behandlung in Walzen- und in hydraulischen Pressen unterworfen wird, die Resultate sich zu Gunsten der letzteren neigen werden in Folge der bei ihnen eintretenden längeren Pressdauer. Dieses Verhalten hängt innigst mit der Beschaffenheit des Rübenbreies zusammen. Das Zerreissen der in der Rübe unversehrt gebliebenen Zellen, welches nothwendig eintreten muss, damit man den darin enthaltenen Saft durch einfache Pressung gewinne, erfolgt nämlich nur dann, wenn der auf sie ausgeübte Druck längere Zeit anhält; eine derartige längere Pressdauer ist aber nur bei den hydraulischen Pressen erreichbar.

Bei den continuirlichen Pressen ist die Pressdauer von der Umdrehungsgeschwindigkeit der Walzen abhängig; dieselbe ist bei den verschiedenen Systemen wesentlich dieselbe. Da nun auch der Druck bei allen Walzenpressen nahezu derselbe ist, so folgt daraus, dass in Bezug auf die Erschöpfung des Rübenbreies alle continuirlichen Pressen auf derselben Stufe stehen. Zu behaupten, die eine Walzenpresse erschöpfe den Rübenbrei mehr als die andere, wäre nicht nur gewagt, sondern sogar ganz falsch.

Um nun mit den continuirlichen Pressen eine Saftausbeute zu erzielen, welche sich mit der durch hydraulische Pressen erreichbaren wenigstens messen kann, muss man die einfache Pressung mit der zweiten Manipulation, der Maceration, combiniren. Die zur Maceration benöthigte Wassermenge steht, die Erzielung desselben Effekts vorausgesetzt, im umgekehrten Verhältniss zur Macerationsdauer; je länger der Contact zwischen Pressling und Wasser anhielt, um so leichter lassen sich überdies die unversehrt gebliebenen Zellen bei der nachfolgenden Pressung zerstören. Man hat die Beobachtung gemacht, dass die Macerationsdauer ziemlich geraume Zeit währen kann, ohne eine schädliche Veränderung des Saftes zu bedingen. Aus diesem Allen folgt, dass man zur Erzielung einer befriedigenden Saftausbeute mittelst Walzenpressen den Rübenbrei vorerst einer Vorpressung unterwerfen muss, um den der Faser mechanisch beigemischten Saft abzuscheiden und die in der Rübe unversehrt gebliebenen Zellenwände zu lockern; die resultirenden Presslinge müssen dann in einem Macerationsgefässe mit Wasser behandelt und einer zweiten Pressung unterzogen werden. Der aus der zweiten Presse abfliessende Saft wird entweder dem aus der Vorpresse kommenden zu-

gemischt oder zur Verdünnung des frischen Rübenbreies auf die Reibe geleitet.

Um die genannten drei Manipulationen, erste Pressung, Maceration und zweite Pressung, durchzuführen, hat man drei getrennte Vorrichtungen nöthig. Die Combination derselben in einem einzigen Apparate wäre insofern unpraktisch, als in diesem Falle die Macerationsdauer eine nur sehr kurze, und der in Folge dessen bedingte Wasserzusatz ein unverhältnissmässig bedeutender sein müsste. Je grössere Wassermengen aber zur Anwendung kommen, um so höher gestalten sich die Fabrikationskosten; denn das zur Maceration verwendete Wasser gelangt in den Saft und begleitet denselben auf allen folgenden Stationen, muss mit demselben erhitzt und schliesslich wieder verdampft werden, erfordert also einen grossen Aufwand von Brennmaterial. Man braucht nur zu bedenken, dass ein Hektoliter dem Safte zugemischten Wassers zum Verdampfen in einem aus drei Kesseln bestehenden Verdampfungsapparat 60 Kilo, in offenen Gefässen 120 Kilo Dampf benöthigt; man nimmt nun an, dass im Mittel 1 Kilo Kohle 5,5 Kilo Dampf erzeugt, so beträgt der Kohlenaufwand pro Hektoliter zugesetzten, also zu verdampfenden Wassers 11, resp. 22 Kilo.

In der nachstehenden Tabelle ist der Dampf- und Kohlenverbrauch für verschiedene Mengen zugesetzten Wassers zusammengestellt. Die täglich verarbeitete Rübenmenge ist dabei zu 200,000 Kilo angenommen. Diese Tabelle beweist zur Genüge, wie rasch der Kohlenaufwand mit dem Wasserzusatze steigt. In einer Fabrik, wo Verdampfapparate mit drei Körpern verwendet werden, genügen die Retourdämpfe zum Concentriren der Säfte, wenn der Wasserzusatz nicht mehr als 15—20 Proc. vom Rübengewichte beträgt. Jeder weitere Wasserzusatz bedingt einen Mehrverbrauch an directem Dampf.

Wasserzusatz in Proc.	Zugesetztes Wasser pro Tag	Vermehrter Dampfverbrauch pro Tag		Mehrverbrauch an Kohle in 100 Tagen	
		in offenen Gefässen	im Verdampfapparat mit drei Körpern	in offenen Gefässen	im Verdampfapparat mit drei Körpern
	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Tonnen	Tonnen
10	20000	24000	12000	440	220
15	30000	36000	18000	660	330
20	40000	48000	24000	880	440
25	50000	60000	30000	1100	550
30	60000	72000	36000	1320	660
35	70000	84000	42000	1540	770
40	80000	96000	48000	1760	880
45	90000	108000	54000	1980	990

Zum Einführen des macerirten Rübenbreies in die Nachpresse werden bei den in Anwendung gebrachten Systemen zumeist Pumpen angewendet.

Der Brei muss in diesem Falle ziemlich dünnflüssig sein, und es ist nöthig, die Presslinge aus der Vorpresse mit etwa dem $1^1/_2$fachen Gewichte Wasser, d. i. 35—40 Proc. vom Rübengewichte, einzumischen. Wenn für eine entsprechende Maceration 15 Proc. Wasser genügen, die Pumpe aber einen Wasserzusatz von 40 Proc. bedingt, so verursacht die Anwendung der letzteren bei einer täglichen Verarbeitung von 200,000 Kilo Rüben einen Verlust von 550, resp. 1100 Tonnen Kohle während einer 100tägigen Campagne.

Nach diesen allgemeinen Auseinandersetzungen ziehen die Verff. den Schluss, dass die Colette'sche Presse, welche mit Ausschluss einer Pumpe arbeitet, den Vorzug vor allen anderen Walzenpresssystemen verdient.

A. Gawalowski[1]) stellte Untersuchungen an von Presslingen der Poizot'schen Walzenpresse aus der Zuckerfabrik von H. Poizot in Seraucourt. Die Pressrückstände, bestehend aus den Vorpresslingen und den Nachpresslingen, erhielt der Verf. in zwei Weinflaschen gut verkorkt; dieselben waren 4—5 Tage auf dem Wege von Seraucourt. Bei Lüftung des Verschlusses zeigte sich bei den Presslingen der ersten Pressung eine ziemliche Gasentwickelung und wurde der Pfropfen, knallgebend, herausgetrieben; bei denen der zweiten Pressung war dies weniger der Fall. Nachstehend sind die Resultate der Untersuchung tabellarisch mit den Bestandtheilen von frischen Rückständen einer hydraulischen Pressung zusammengestellt, wobei die erste Spalte immer die Ziffer der Analyse, die zweite die berechnenden Procente bei 100 Grm. Trockensubstanz angiebt.

Bestandtheil	Presslinge der hydraul. Presse		Poizot'sche Walzenpresslinge			
			erste Pressung		zweite Pressung	
	feucht	trocken	feucht	trocken	feucht	trocken
Wasser	71,490	—	80,781	—	82,809	—
Asche	1,908	6,794	1,574	8,189	1,003	5,834
Zucker	4,650	16,315	1,225	6,373	0,473	2,751
Eiweiss	1,303	4,571	0,121	0,624	0,245	1,425
Holzfaser	14,752	51,761	11,491	58,780	9,622	55,940
Pectinstoffe	5,897	20,559	4,908	26,034	6,458	34,050

Dass eine Zersetzung der Walzenpresslinge bereits auf dem Wege eingetreten, beweist die vorhandene Gasentwickelung bei Entkorkung der Flaschen. Der Zuckergehalt ist daher ein niedriger; doch kann dies sowohl in der Zersetzung als auch in einer totalen Auslaugung seinen Grund haben. Es wird dieser Theil der analytischen Angaben hierdurch werthlos. Anders ist dies bei den Daten des Aschen-, resp. Mineralgehaltes; dieser ist von der Zersetzung unbeeinflussbar, daher bei gewissenhafter analytischer Ausführung

1) A. Gawalowski, Org. des Ver. für Rübenzuckerindustrie 1874 p. 135; Dingl. Journ. CCXII p. 158; Chem. Centralbl. 1874 p. 400.

von Werth, und findet man, dass das Endresultat der Walzenpressung mit der Poizot'schen Walzenpresse gegenüber der gewöhnlichen Pressung ungünstig ausfällt, da der grösste Theil der Mineralsalze (bei der Nachpresse noch ein Drittel des Procentgehaltes der Vorpresslinge) in Saft geführt wird, während bessere Entsaftung und Entzuckerung der Presslinge erzielt wird, soweit die erhaltenen Resultate ein Urtheil hierüber zulassen. Hierbei ist aber die Frage vorwiegend, ob diese Saft-Mehrausbeute rentabel für die Zucker- oder nur Füllmasse-Ausbeute ist. Werden die Resultate mit einem Diffusionsergebnisse verglichen, so verliert die Walzenpresse noch bedeutend mehr, da die Entzuckerung nicht besser wie bei dieser, die Eiweiss-, Proteïn-, Pectin- und Salzüberführung in den Saft jedoch allem Anscheine nach eine bedeutendere ist; die Walzenpresse erfüllt demnach bisher nicht den Zweck, welcher mittelst Diffusion bereits exact erreicht wird, d. h. eine Saftveredelung; ja es müssen selbst die Säfte einer hydraulischen Pressung als reiner angesehen werden. Der Verf. glaubt daher vom Standpunkte der Theorie aus seine Ansicht dahin aussprechen zu sollen, dass die Walzenpressung nach Poizot und Lebee (auf ihrem bisherigen Standpunkte) der Diffusion gegenüber — deren Grundidee, eine osmotische Veredelung des Rohsaftes zu erzielen, bereits bestens realisirt ist — als kein Fortschritt in der Zuckertechnik, sondern als eine mechanisch genial erdachte Geräthe-anlage zu bezeichnen ist, welche eine mechanische, nicht saftreinigende Methode zur Basis hat und in Frankreich auch immerhin bei dem dortigen Besteuerungsusus reussiren mag, sich jedoch den österreichischen und deutschen Verhältnissen nicht anpassen dürfte. Selbst die so sehr den Walzenpressen zugeschriebene Arbeitersparniss ist nichtig im Vergleiche mit der Diffusion; denn, wie der Verf. durch die Mittheilung von Gross, Director der Zuckerraffinerie in Modran, erfuhr, versieht eine Poizot'sche Presse den Dienst für 3—4 hydraulische Pressen und wird, von der Reibe an gerechnet bis zum Presslingtransporte, von 3 Mann bedient. Eine Fabrik von 2000 Ctr. Rüben täglicher Verarbeitung würde bei der bekannten Zahl von Apparaten an Bedienung benöthigen:

6 gewöhnliche Schnellpressen resp.	40 Mann
9 Diffuseure	5 „
2 Poizot'sche Vorpressen per 3 Mann 1 ebensolche Nachpresse mit 3 Mann	9 „

Die Walzenpresse wäre demnach der Diffusionsbestimmung gegenüber mit 4 Mann im Nachtheile.

C. Scheibler[1]) bespricht den Einfluss des Rübengummi's (Arabinsäure) auf die Praxis der Rübenzuckerfabrikation. Im vorigen Jahresberichte[2]) wurde mitgetheilt, was derselbe bezüglich des Vorkommens von Arabinsäure (Gummi) in den Runkelrüben gefunden hat. Dass man diesen Bestandtheil der Rüben nun genau kennen gelernt hat, ist

1) C. Scheibler, Zeitschrift für Zuckerindustrie 1873 p. 288; Dingl. Journ. CCX p. 452.
2) Jahresbericht 1868 p. 480; 1873 p. 550.

für die Fabrikation von Zucker aus denselben von Wichtigkeit, und hierauf beziehen sich die folgenden Bemerkungen. Wie in der früheren Abhandlung erwähnt ist, kommt die Arabinsäure unter normalen Verhältnissen in dem Marke reifer und gesunder Rüben höchst wahrscheinlich vollständig oder wenigstens zum grösseren Theile in unlöslicher Form, d. h. als Meta-Arabinsäure vor, in welcher Form sie sich auch im Kirschgummi findet. In dieser Form quillt sie in reinem Wasser nur zu einer gallertartigen Masse auf[1]). Unter anderen Verhältnissen aber, so in den alterirten Rüben, den Rüben erhitzter Mieten, sowie in Rüben gewisser Jahrgänge (Campagne 1872 bis 1873) findet sich die Arabinsäure in der unmittelbar löslichen Form, zum grössten Nachtheil der Qualität der zu gewinnenden Säfte. Aber auch in der unlöslichen Form der Meta-Arabinsäure verflüssigt sie sich sogleich bei der Einwirkung alkalisch reagirender Flüssigkeiten, um dann in diese einzutreten. Daher bezeichnete Scheibler schon früher als eine mit Nachtheilen verbundene Eigenthümlichkeit gewisser Saftgewinnungs-Methoden, Säfte zu liefern, welche reich an Markfasern (Pülpe) seien; jetzt haben wir die Erklärung hiervon darin, dass diese letzteren bei der alkalischen Scheidung ihre Meta-Arabinsäure als lösliche arabinsaure Kalkerde an den Saft abgeben. Die Praxis hat seitdem den Nutzen dieser Entfaserung hinlänglich festgestellt.

Aus der Erkenntniss der Natur des in Rede stehenden Bestandtheiles der Rüben ergeben sich noch verschiedene andere Fingerzeige, welche bei der Saftgewinnung zu nützlichen Methoden führen werden, und deren sich die Technik hoffentlich bald bemeistern wird. Hierher gehört schon der von Scheibler gemachte Vorschlag, die Diffusions-Saftgewinnung durch schwach saures (phosphorsaures) Wasser zu bewirken. Es leitete ihn hierbei unter anderen Gesichtspunkten die Thatsache, dass die zunächst unlösliche, aber aufquellende Arabinsäure des Rüben-Zellgewebes in alkalischen Säften sich rasch verflüssigt und in Lösung geht, nicht aber, oder doch ungleich langsamer, in schwach sauren Flüssigkeiten.

Ein anderer bei der Saftgewinnung zu beachtender Gesichtspunkt ist folgender: Die im normalen Zellgewebe der Rüben sich findende Meta-Arabinsäure quillt in Berührung mit Wasser langsam zu ihrem vielfachen Volum auf (Gallerte, wie Froschlaich); sie ist in dieser Periode noch nahezu unlöslich oder sehr schwer löslich. Einmal aufgequollen zu einer Gallerte, geht sie dann aber langsam in Lösung, selbst in reinem, nicht alkalischem oder gar schwach saurem Wasser, sei es, dass sie sich dabei in lösliche Arabinsäure umwandelt, oder dass sie, was vielleicht wahrscheinlicher ist, sich nur als zarte, unsichtbar durchscheinende Gallerte mechanisch im Safte vertheilt. Dieser Vorgang ist nun aber die Funktion einer gewissen Zeitdauer, und es folgt daraus, dass diejenigen Saftgewinnungs-Methoden, durch welche der Saft rasch gewonnen wird, nicht so bald und nicht in solcher Menge Rübengummi in den Saft übergehen lassen, wie diejenigen,

1) Vergl. über „Rübenfroschlaich" die Arbeit Scheibler's in Zeitschrift für Zuckerindustrie 1874 p. 309.

bei welchen eine lange dauernde Einwirkung des Wassers stattfindet. Die Erfahrung zeigt dem entsprechend nun auch, dass z. B. die Schützenbach'sche Maceration die schleimigsten, gummireichsten Säfte liefert, weil hier nicht allein eine lange dauernde Einwirkung des Wassers stattfindet, sondern auch die zur Gallerte gequollene Meta-Arabinsäure des Zellgewebes durch die fortwährende Bewegung des Breies durch das Rührwerk, sowie durch die Bürsten, leicht fein zertheilt (gleichsam abgebürstet, abgerieben) und in Suspension oder in Lösung gebracht wird.

Unzweifelhaft dürfte für alle Saftgewinnungs-Methoden, welchen Namen sie auch führen mögen, eine lange fortgesetzte Einwirkung des Wassers von Uebel sein, weil dadurch, zumal in den letzten Perioden, das Uebertreten löslichen Rübengummis in den Saft in beschleunigter Weise vor sich geht. Der Zucker als Krystalloid diffundirt rasch aus der Zelle, das Rübengummi dagegen anfangs nicht; es quillt erst allmälig zu einer Gallerte, einem Colloid, auf und verlässt viel später erst die Zelle als Lösung. Die Praxis bestätigt dies; wir wissen, dass die zuerst gewonnenen Säfte die zuckerreichsten und an organischen Nichtzuckerstoffen ärmsten sind. Bei den Nachsäften stellt sich das umgekehrte Verhältniss ein, und es ist ganz erklärlich, ja es kann nicht anders sein, dass bei einer gewissen Grenze der Auslaugung nothwendig dünne Säfte erzielt werden, in denen der organische Nichtzucker, das Gummi, in so vorwiegender Menge sich vorfindet, dass die geringe Zuckermenge nicht allein nicht mehr auskrystallisirt, sondern sogar absichtlich zugesetzter Zucker am Auskrystallisiren verhindert wird. Wir sehen bei systematischer Auslaugung die Zuckerquotienten der periodisch erzielten Säfte mit der Zeitdauer der Wassereinwirkung constant fallen, und ebenso wissen wir längst, welche Verschlechterung der Säfte eintritt, wenn die mit Rübenmaterial gefüllten Apparate der Saftstationen in Folge von Betriebsstockungen einmal längere Zeit stehen bleiben müssen, und das Wasser Zeit gewinnt, das Rübengummi völlig aufzuquellen und für die Lösung vorzubereiten. Auch das Sauerwerden (Umschlagen) der letzten, dünnen Säfte dürfte sich jetzt leicht erklären lassen: In der letzten Periode der Einwirkung des Wassers auf die Bestandtheile des Rübenkörpers, wenn die neutralen oder die basisch wirkenden Nichtzuckerstoffe längst bis auf ein Minimum ausgelaugt sind, beginnt die inzwischen gequollene und im Safte suspendirte unsichtbare Gummigallerte, welche in dieser ungelösten Form noch nicht sauer wirken kann, als Arabinsäure träge in Lösung überzugehen, und von diesem Augenblicke an stellt sich die saure Reaktion und schleimige Beschaffenheit der Säfte ein. Es dürfte somit für alle Saftgewinnungs-Methoden eine goldene Regel sein: *„die Säfte so rasch als möglich zu erzielen und die Wassereinwirkung der Zeit nach auf ein Minimum zu beschränken."*

Bei alterirten oder in den Mieten erhitzten Rüben, oder solchen eigen gearteten, die von Hause aus schon Rübengummi in löslicher Gestalt im Zellgewebe bergen, liegt die Sache freilich anders; aber es ist wahrscheinlich, dass auch selbst bei solchen Rüben noch ein grosser Theil des Gummis als Meta-Arabinsäure vorhanden ist, so dass das eben Gesagte also immer noch zutrifft. Rübensäfte, welche in etwas erheblicher Menge Rübengummi

enthalten, zeichnen sich durch starkes Schäumen aus, sind sehr schwer bei der Scheidung klar zu erhalten, sind trübe-opalisirend und verkochen ausserordentlich schwer. Sie sind sowohl absolut als scheinbar (aräometrisch) sehr reich an organischem Nichtzucker, wie dies namentlich bei den Säften der letzten Campagne sich zeigte. Die Säfte waren nicht allein reicher an organischem Nichtzucker, weil das Gummi des Zellgewebes darin gelöst war, sondern sie erschienen auch noch deshalb um so reicher daran, weil das meist linksdrehende Rübengummi die Polarisation herabdrückte, ein Theil des Zuckers also optisch neutralisirt als Nichtzucker in Rechnung kam. Auch die aus solchen Säften erzielten Rohzucker, namentlich die ersten Produkte, welchen das Rübengummi anhaftete, erschienen in der letzten Campagne aus denselben Gründen viel reicher an organischem Nichtzucker, als die anderer Campagnen, und liessen sich, was für solche gummihaltige Zucker (namentlich wieder Macerationszucker) sehr charakteristisch ist, nur sehr schwer durch Bleiessig klären. Das Vorhandensein von Gummi neben dem Zucker verhindert zwar nicht die Entstehung unlöslicher Verbindungen in den Lösungen, aber es verhindert die Ausscheidung und das Absetzen derselben; die Fällungen bleiben gleichsam auf halbem Wege in der Flüssigkeit stehen, der Niederschlag ist zum Theil gefällt, zum Theil gelöst, und das Ganze bildet eine trübe, opalisirende Solution. Gummireiche Zuckerlösungen, die für sich ganz gut durch Papier filtriren, filtriren oft gar nicht mehr oder erst nach vielen Stunden in wenigen Tropfen, wenn sie mit Bleiessig versetzt sind, weil der zwischen Gefällt- und Gelöstsein gleichsam in der Schwebe befindliche Bleiniederschlag sich in den Papierporen sofort festsetzt und sie verstopft. Die Dünn- und Dicksäfte der Praxis sind oft trübe-opalisirend (blind); hier gilt dasselbe für die fein vertheilten Kalkniederschläge, was soeben für die Bleiniederschläge hervorgehoben wurde. Selbst die unlöslichsten Niederschläge, wie schwefelsaurer Baryt und Schwefelblei, setzen sich aus den gummihaltigen Lösungen nicht ab.

In dem Rübengummi erblicken wir jedenfalls einen der wichtigsten und interessantesten Bestandtheile des Zellgewebes der Rüben, sowohl was seine missliebigen Beziehungen zur Technik der Saftgewinnung und seine Eigenschaft als unangenehmer Melassenbildner anbetrifft, als auch in Bezug auf die physiologische (oder pathologische?) Rolle, welche es offenbar während der Vegetation der Rüben spielt. Es hat dieselbe chemische Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ wie der Rohrzucker, und seine Entstehung hängt ohne Zweifel mit der Bildung oder Umwandlung desselben innig zusammen, sei es, dass das Gummi eine Vorstufe bei der Zuckerbildung ist und in Zucker selbst überzugehen vermag, oder dass der bereits fertig gebildete Rohrzucker unter besonderen Vegetationseinflüssen sich in Gummi verwandelt. Wäre ersteres der Fall, so würde man schliessen können, dass gummireiche Rüben (wie die der Campagne 1872—73) solche sind, bei welchen der natürliche Vegetationsverlauf in Folge von Störungen (ungünstigen Witterungsverhältnissen u. s. w.) sich nicht hat vollenden können, in Folge dessen die chemischen Vorgänge in der Rübe mit der Gummibildung ihren Abschluss fanden und nicht kräftig genug waren, die weitere Ueberführung des Gummis in

Zucker zu bewirken. Vielleicht aber ist das Rübengummi (wie das Gummi arabicum) nur ein Ausschwitzungsprodukt der Zelle und dann also vielleicht ein Rückbildungsprodukt des Zuckers?! Jedenfalls eröffnet sich hier eine Reihe der interessantesten und wichtigsten Fragen, und es erscheint zunächst geboten, diejenigen Umstände (Witterung, Düngung, Beschädigung der Rüben durch Verletzungen, Insektenfrass u. s. w.) näher zu erforschen, welche zur Entstehung von Rüben führen, die einen besonders hohen Gehalt an Gummi aufweisen.

Ueber Linard's System der unterirdischen Rübensaft-Leitungen berichtet L. Stanek[1]). Einen bemerkenswerthen Umschwung in der Verarbeitung der Zuckerrüben hat man dem französischen Ingenieur Linard in der Trennung der Saftgewinnungs-Stationen von dem Orte der Zuckergewinnung zu verdanken. Der Rübensaft, welcher mit 1 Proc. Kalk stark alkalisch gemacht ist, gelangt von den oft Meilen weit entlegenen Rübendepôts und Saftgewinnungslocalen (*râperies*) zu den Centralfabriken (*usines centrales*). Auf diese Weise entfällt der lästige Transport der Rübe und der Abfälle, und es wird durch Commassirung des Materials und der Arbeit bedeutend an Arbeitskraft gespart. Der Transport des mit 5 Proc. einer Kalkmilch von 20° B. versetzten Saftes wird mit einer Geschwindigkeit von 1 Fuss durch Pumpen und Röhren vermittelt, welche letztere längs der Feldwege oder Strassen in einer Tiefe von 30 Zoll in die Erde gelegt sind. Undichte Stellen verrathen sich sofort durch aus der Erde hervordringenden Schaum. Eine Kalkincrustation ist bis zu 1,25 Proc. Alkalität nicht zu befürchten. Sand, Erde und andere mechanische Verunreinigungen sammeln sich innerhalb des dem Rübenlocal zunächst liegenden Rohrstranges; dieser muss also nach dem Schluss jeder Campagne gehoben und gereinigt werden. Die Unebenheiten des Terrains bieten keine Hindernisse dar, wenn an den höchsten Stellen des Systems Lufthähne angebracht werden, um die Stösse namentlich bei der Inbetriebsetzung zu mindern. Das Rübendepôt von Vezaponin sendet seinen Saft über einen 300 Fuss hohen Bergrücken in die Centralfabrik. Einige Rübendepôts, welche der Centralfabrik etwas näher liegen, übernehmen oft den Saft der entfernteren, wodurch der hohe, bis zu 15 Atmosphären wachsende Druck an den Einlaufröhren des Systems umgangen wird. Da der Besitzer einer Centralanstalt nicht immer auch Besitzer sämmtlicher Rübendepôts ist, so muss der Saft von den letzteren nach gewissen Verträgen eingekauft werden. Die Centralfabrik sammelt sämmtliche Säfte in grossen Reservoirs und verständigt sich im Falle von Betriebsstörungen u. s. w. mit den einzelnen Saftstationen durch eine telegraphische Verbindung. Als Maassstab der Bezahlung wählt man das spec. Gewicht und das Volumen des Saftes. Der bekannte Erfinder continuirlicher Walzenpressen, Poizot, zugleich Besitzer der Saftstation zu Seraucourt, liefert den Rübensaft $^1/_2$ Stunde weit zur Centralfabrik von Lefranc in Flavy le Martel. Viele Rübendepôts haben eine Entfernung von über 4 Meilen von

1) L. Stanek, Zeitschrift für Zuckerindustrie 1874 p. 220; Polyt. Centralbl. 1874 p. 117.

der Centralanstalt. Die grösste, von Linard selbst verwaltete Centralzuckerfabrik befindet sich in Cambrai, mit 28 Rübendepôts und einer Verarbeitung von 4 Millionen Centner Rüben.

Wolff[1]) liess sich (für Frankreich) ein Brevet auf die Saftgewinnung aus Rüben ertheilen. Robert's Diffusionsverfahren, obgleich dem Pressverfahren vorzuziehen, leide an folgenden Uebelständen: 1) an ungleichmässiger Erwärmung der Füllung; 2) an der Unmöglichkeit der Controle der Ausbeute; 3) an der unvollständigen Abkühlung der Füllungen und der unzureichenden Circulation des diffundirten Saftes, hauptsächlich in Folge des Pressverfahrens. Das Brevet schlägt die Erwärmung in den Extraktionsgefässen selbst und die vollständige Umänderung dieser Gefässe vor. Er unterdrückt ferner das Pressverfahren.

Dehne[2]) nahm (für Frankreich) ein Brevet auf die Gewinnung des Rübensaftes. Das Wesentliche des Verfahrens ist, dass der Rübenbrei von der Reibemaschine weg in die gewöhnlichen Filterpressen gelangt, in denen aber keine Säcke, sondern nur gelochte Schwarzbleche sich befinden, auf denen der Rübenbrei bald eine Filterschicht bildet, so dass die Säfte vom ersten Moment an vollkommen klar ablaufen.

Cunisset[3]) liess sich die Anwendung der Carbolsäure (entweder frei oder in Verbindung mit Alkalien) als *Agent conservateur* des Rübensaftes und Rübenbreies (für Frankreich) brevetiren. Nach einem französischen Brevet will Possoz[4]) in der Zuckerfabrikation bei der Behandlung der Zuckersäfte die Carbolsäure durch gewisse flüchtige antiseptische Körper wie Benzol, Petroleumäther etc. ersetzen, die sich verflüchtigen, nachdem sie antiseptisch gewirkt haben.

C. Scheibler[5]) macht werthvolle Mittheilungen über die Benutzung der Phosphorsäure zur Entkalkung der Zuckersäfte, sowie über die rationelle Verwendung der Superphosphate in den Zuckerfabriken. Die Anwendung der Phosphorsäure in der Zuckerfabrikation ist von dem Verf. und von Anderen schon mehrfach vorgeschlagen. Er theilt jetzt die Resultate einiger Versuche mit, bei denen es ihm gelungen ist, aus alten normal eingedickten Melassen, aus denen kein Zucker mehr auskrystallisirte, durch Behandlung mit Phosphorsäure[6]) nach längerem Stehen immer noch eine ansehnliche Zuckermenge in schönen grossen Krystallen zu erhalten. Hierauf bespricht er die Frage, in welchem Stadium der Saftverarbeitung die Entkalkung und Neutralisation der Säfte mit Phos-

---

1) Wolff, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 8 p. 383.
2) Dehne, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 6 et 7 p. 336.
3) Cunisset, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 1 p. 47.
4) Possoz, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 4 p. 191.
5) C. Scheibler, Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 1873 p. 973; Dingl. Journ. CCXI p. 267; Polyt. Centralbl. 1874 p. 454; Chem. Centralbl. 1874 p. 200; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 10 p. 474; American Chemist 1874 IV Nr. 11 p. 408.
6) Hinsichtlich der Darstellung von in der Zuckerfabrikation geeigneter Phosphorsäure vergl. Seite 394.

phorsäure vorgenommen werden soll, und führt dann Folgendes als die Vortheile dieser Entkalkungsmethode an: 1) Beseitigung nicht allein des Kalkes, sondern auch gewisser mit dem Kalke ausfallender organischer Nichtzuckerstoffe aus den Zuckersäften. 2) Verminderte Melassenbildung in Folge des kleiner gewordenen Nichtzuckergehaltes und der verringerten Alkalität. 3) Leichteres Kochen der Säfte und dadurch ermöglichte höhere Concentration derselben und vermehrte Zuckerausscheidung. 4) Reinerer Geschmack der Füllmassen und Produkte. 5) Eventuelle Nichtbelastung der Knochenkohle mit der Aufgabe der Entkalkung, wodurch die Kohle in ihren anderen Funktionen länger wirksam bleibt. 6) In Folge dessen Ersparniss an Salzsäure bei der Wiederbelebung dieser kalkärmeren Kohle.

Royer, Lagrange und Curely[1]) empfehlen die Reinigung von Syrupen mit phosphorsaurem Ammoniak und Baryt. Diese Methode beruht auf der gleichzeitigen Anwendung von Barythydrat und dreibasischem Ammoniumphosphat[2]). Der Baryt entzieht dem Syrup die mit Kali, Natron und Kalk verbundene Schwefelsäure, indem sich unlöslicher schwefelsaurer Baryt abscheidet; das Ammoniumphosphat scheidet sowohl den freien als den an Säuren gebundenen Kalk als phosphorsauren Kalk ab. Auf diese Weise wird der Zuckerlösung ein Theil der Salze entzogen, wodurch der Zucker leichter heraus krystallisirt und ein höheres Rendement giebt.

Zum Zwecke der Reinigung wird der eingekochte Syrup in ein Reservoir geleitet, und daselbst die nach dem vorhandenen Kalk berechnete Menge von Ammoniumphosphat[3]) zugesetzt; nach gehörigem Umrühren und Aufkochen setzt man auch die nöthige Menge Barythydrat (berechnet nach der vorhandenen Schwefelsäure) zu, rührt abermals tüchtig um und kocht noch ein Mal auf. Die ausgefällten Verbindungen, schwefelsaurer Baryt und phosphorsaurer Kalk, üben insofern noch eine reinigende Wirkung aus, als sie einen Theil der im Syrup enthaltenen organischen Nichtzucker mit ausfällen. Zur Entfernung des gebildeten Niederschlages wird zuerst durch ein Taylor'sches Filter, sodann über Knochenkohle filtrirt.

Manoury[4]) schlägt (nach einem für Frankreich ertheilten Patente) die Oxalsäure zur Scheidung des Rübensaftes vor. Auf 5000 Kilogrm. Rüben wendet er 125 Grm. Oxalsäure an. Das Auspressen des Rübenbreies werde erleichtert, wenn man die Säure auf der Reibe schon zugebe und die Scheidung gehe besser und vollständiger vor sich.

---

1) Royer, Lagrange und Curely, La sucrerie indigène 1873 p. 187; Compt. rend. LXXVII p. 1245; American Chemist 1874 IV Nr. 11 p. 410; Zeitschrift für Zuckerindustrie 1873 p. 590; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI p. 140; Dingl. Journ. CCXIII p. 63; Polyt. Centralbl. 1874 p. 269; Chem. Centralbl. 1874 p. 88.

2) Jahresbericht 1859 p. 346.

3) Die Fabrikation des Ammonphosphates für die Zwecke der Zuckerfabrikation schilderte Lamy, Bullet. de la soc. d'encouragement 1874 Mai p. 223; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 7 p. 331.

4) Manoury, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 1 p. 45.

W. E. Gill[1]) liess sich (für England) ein Verfahren zur Behandlung zuckerhaltiger Säfte patentiren. Das hier beschriebene Verfahren hat zum Zweck, 1) die Eiweisskörper aus den rohen Säften fortzuschaffen und 2) zu verhüten, dass in den Säften eine Gährung eintrete. Dies letztere wird durch den Zusatz einer aus Thierkohle, fein gemahlenem Kaolin, einem Schwefelmetalle und irgend einem ölgebenden Körper bestehenden Mischung bewerkstelligt. Die Kohle und das Kaolin bewirken ein theilweises Niedergehen der albuminösen Stoffe, allein die vollständigere Abscheidung dieser Substanzen wird durch galvanischen Einfluss zu Wege gebracht; dieser Einfluss wird dadurch hervorgerufen, dass man die in obiger Weise behandelten Säfte in Zinkgefässen agitirt und durch Zinksiebe passirt. Die Säfte werden schliesslich, bevor man zum Einkochen schreitet, durch Schichten von Sand, der mit Kaolinpulver gemischt ist, filtrirt. Die Specifikation, die auch die Form und Anordnung der verschiedenen Gefässe beschreibt, bemerkt, dass das Albumin von Fruchtsäften, namentlich dem Zuckerrohrsafte, durch Kochen nicht coagulirt werden kann, wie jenes des Eies. J. Harvey[2]) liess sich ein Verfahren der Behandlung des Zuckersaftes (für England) patentiren. Der Saft wird in einer ersten Reihe von Pfannen geklärt, in einer zweiten concentrirt und schliesslich in sogenannten „Granulirpfannen" in festen Zucker verwandelt. Die Pfannen für die zwei ersten Operationen sind parallelepipedische, doppelwandige, mittelst Dampfes geheizte Kästen, von deren Böden zahlreiche senkrechte, oben verschlossene Röhren aufsteigen, in welche der Dampf unten eintritt. Die Granulirpfanne ist der Form nach ein cylindrischer Trog, oberhalb dessen eine mit Schaufeln versehene revolvirende Trommel angebracht ist, welche den concentrirten Syrup in der Pfanne ergreift und, zu dünnen Fäden ausgesponnen, aufwindet. Pfanne und Trommel sind doppelwandig, um mit Dampf geheizt zu werden.

E. J. Maumené[3]) beobachtete die Entwickelung rother Dämpfe während des Einkochens der Zuckersäfte in dem Augenblicke, wo man die Luftpumpen in Bewegung setzte, sowie im ganzen weiteren Verlaufe der Operation. Er schätzt die hierbei entweichenden Gasmengen auf 10 bis 12 Kilogrm. Die Gasentwickelung kann offenbar nur von einer Zersetzung der im Rübensafte enthaltenen Nitrate herrühren, und um zu erfahren, ob dieselbe unter dem Einfluss des Zuckers oder Nichtzuckers erfolgt, stellte er Versuche mit einer Lösung von reinem Kandiszucker und verschiedenen Nitraten an. Weder Kali-, noch Natron-, Kalk- oder Magnesiasalze ergaben eine Einwirkung. Dagegen zersetzte sich salpetersaures Ammoniak leicht und rasch, sobald die Temperatur auf 120—125° stieg. Zuerst färbte sich die Lösung tief dunkelbraun und dann erfolgte plötzlich die Gasent-

1) W. E. Gill, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 194; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 8 p. 379.

2) J. Harvey, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 662.

3) E. J. Maumené, Compt. rend. LXXIX p. 663; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 11 p. 521; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1544; Chem. Centralbl. 1874 p. 648; Chemic. News 1874 XXX Nr. 779 p. 206.

wickelung. Die Nitrate sind daher für die Ausbeute in der Zuckerfabrikation nachtheilig; jedenfalls tragen sie auch zur Melassenbildung bei. Nichts ist gefährlicher, als während des Einkochens Unterbrechungen eintreten zu lassen, durch welche die Temperatur auf 120—125° steigen könnte. Als Mittel zur Verminderung dieses Uebelstandes schlägt der Verf. verlängerte Einwirkung des Kalkes bei der Scheidung vor, bis alle Ammoniaksalze zersetzt sind.

L. Misiagiewicz[1]) machte Mittheilungen über die Reinigung der Zuckersäfte. Man bedient sich hierzu zweier Operationen, nämlich der Saturation und der Filtration, um die Rübensäfte von ihren organischen und unorganischen Nichtzuckerstoffen, von den färbenden und schleimigen Bestandtheilen zu befreien, um Säfte zu erhalten, die bei möglichst heller Farbe eine leichte Krystallisation gestatten. Diese zwei Operationen, die von einander wesentlich verschieden sind, machen die Rübensäfte durch, doch nicht immer mit dem gewünschten Erfolg. Die Säfte befinden sich oft schon im Stadium des zweiten Reinigungsprocesses, wo der erste noch viel zu leisten hätte; — man filtrirt über Spodium, wo vielleicht eine wiederholte Scheidung mit Saturation eine bedeutende Einwirkung nicht verfehlt hätte; mit einem Worte: es schien dem Verf. fraglich, ob die Reinigungsoperationen rationell betrieben werden. Wären die beiden Reinigungsmethoden im Kostenpunkt einander gleich, so läge wenig daran, welcher wir mehr Arbeit aufbürden, wenn nur das Endresultat den Anforderungen entspräche. Allein dem ist bekanntlich nicht so, denn die Kohlenfiltration bildet, was den Kostenpunkt anlangt, die Achillesferse der Zuckerfabrikation.

Die Spodiumfrage ist, trotzdem sie von Sachkundigen stets mit grossem Eifer verfolgt wird, noch bei weitem nicht gelöst; unsere Kenntnisse über die Wirkung der Knochenkohle, sowie der Erscheinungen, welche bei der fabrikmässigen Filtration platzgreifen, reichen kaum hin, um die Rentabilität des Verfahrens festzustellen; es ist aber nicht constatirt worden, ob die Filtrationskosten der Saturation gegenüber nicht zu gross seien. Um so näher rückt die Frage, je deutlicher sich die Brauchbarkeit der Saturation herausstellt, für welche die Wissenschaft sowohl wie die Praxis sich so günstig aussprechen.

Ein directer Vergleich beider Reinigungsoperationen schien daher angezeigt und theilt der Verf. in Folgendem die Resultate derselben mit. Ein aus der Fabrik entnommener, einmal saturirter und mechanisch abfiltrirter Dünnsaft wurde folgenden Vergleichsversuchen unterworfen: ein Theil desselben wurde der Wirkung der Knochenkohle (2 Stunden lang) ausgesetzt, ein anderer (nach erneuertem Kalkzusatz) saturirt; ein dritter Theil des Saftes wurde noch zweimal saturirt, erfuhr also eine dreifache Saturation.

Die Resultate einiger stets analoger Versuche sind in folgender Tabelle angeführt.

---

1) L. Misiagiewicz, Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie in der österreich.-ungar. Monarchie III p. 199; Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 1873 p. 421; Dingl. Journ. CCXIV p. 150; Chem. Centralbl. 1874 p. 793.

		Saturirter Dünnsaft	Nach der Behandlung mit 15 Proc. Spodium	Nach der zweiten Saturation mit 1 Proc. CaO	Nach der dritten Saturation mit 1 Proc. CaO
I.	Zucker . . .	12,77	12,09	12,20	12,15
	Nichtzucker .	1,43	0,91	1,10	0,79
	Alkalität . .	0,093	0,061	0,091	0,072
	Quotient . .	89,5	93,0	91,7	93,9
II.	Zucker . . .	12,47	12,05	12,19	12,01
	Nichtzucker .	1,52	1,22	1,39	1,21
	Alkalität . .	0,105	0,072	0,082	0,080
	Quotient . .	89,0	92,9	89,7	90,8
III.	Zucker . . .	11,53	11,66	12,15	12,22
	Nichtzucker .	2,17	1,64	2,05	1,93
	Alkalität . .	0,087	0,051	0,107	0,093
	Quotient . .	84,1	87,6	85,5	86,3
IV.	Zucker . . .	11,61	11,69	12,02	12,49
	Nichtzucker .	2,09	1,70	2,02	1,71
	Alkalität . .	0,091	0,056	0,090	0,053
	Quotient . .	84,9	87,3	85,5	88,0

Das zu den Versuchen verwendete Spodium enthielt:

8,164 Proc. Kohlenstoff
9,730 „ $CaCO_3$
0,353 „ $CaSO_4$

Vom praktischen Standpunkte stellen sich einer dreimaligen Saturation nur wenige oder gar keine Schwierigkeiten entgegen, da sich die Procedur sehr gut in den Gefässen für die zweite Saturation ausführen lässt, indem man den Saft mit Kalk saturirt, aufkocht, abermals eine Portion Kalk dazusetzt und wieder bis auf den gewünschten Alkalitätsgrad fertig saturirt. Diese Erfahrung ist übrigens noch keineswegs geeignet uns vom Gebrauche des Spodiums zu dispensiren, wohl aber um demselben die Arbeit wesentlich zu erleichtern, eine längere Wirksamkeit und demgemäss auch geringere Wiederbelebungs- und Verlustkosten herbeizuführen.

Der Verf. nimmt hier die Gelegenheit wahr, eines höchst misslichen Umstandes bei der Filtration zu gedenken: des zu starken Absüssens. In vielen Fabriken süsst man die Filter so lange ab, bis das Ablaufwasser nahe an 0 Grad spindelt. Diese übermässige Gewissenhaftigkeit ist nun durchaus nicht am Platze; folgende Analyse giebt hierfür einen schlagenden Beweis: 4 Liter Absüsswasser von der Polarisation 2 Grad Ventzke, bis zur Syrupconsistenz im Wasserbade verdampft, ergaben 28,90 Grm. Füllmasse, welche folgende Zusammensetzung hatte:

21,57 Grm.	Zucker	. . .	74,40 Proc.
3,14 „	organ. N.-Z.	.	10,83 „
1,57 „	anorg. N.-Z.	.	5,45 „
2,71 „	Wasser	. . .	9,32 „
28,99 Grm.			100 Theile

Es berechnet sich auf 100 Theile Zucker 21,8 Nicht-Zucker.

Nach 35 Minuten wurden demselben Filter abermals 4 Liter Wasser, das 1,1 Grad V. polarisirte, entnommen und abermals abgedampft; doch resultirte jetzt eine Füllmasse, die schwer krystallisirte; sie bestand aus:

8,61 Grm.	Zucker	. . .	69,03 Proc.
1,87 „	organ.	N.-Z. .	15,00 „
0,35 „	anorg.	N.-Z. .	2,81 „
1,64 „	Wasser	. . .	9,32 „
12,47 Grm.			100,00 Theile

aus welchen Zahlen sich 26,0 N.-Z. auf 100 Zucker berechnet.

Man sieht auf den ersten Blick, dass dieses minutiöse Absüssen das Auswaschen der von der Knochenkohle bereits aufgenommenen Nichtzuckerstoffe bewirkt; es wäre also rathsam, auch der übermässigen Verdampfungskosten halber eine Maximalgrenze festzusetzen, ausserhalb welcher das Filterabsüssen nicht mehr fortgetrieben werden sollte.

A. M. Clark[1]) liess sich (für Margueritte in Paris) ein Verfahren der Raffination der Syrupe patentiren. Soll der Syrup zur Consumtion oder für die Gährung Verwendung finden, so setzt man dem Rohsafte Phosphorsäure (als Calciumsuperphosphat) zu, kocht dann im Vacuum, verdünnt mit Wasser, entfärbt mit Thierkohle, kocht wieder und neutralisirt, wenn nöthig mit Kalk. Soll dagegen der Saft auf Zucker verkocht werden[2]), so saturirt man ihn, wenn er auf 27 bis 30° B. gebracht worden ist, mit Salzsäure, und verkocht ihn dann bei 50 bis 55° in der Vacuumpfanne. Die durch den Salzsäurezusatz entstandenen Chloride werden durch Dialysiren entfernt.

Ueber die Einwirkung der Mineralsäuren auf Zucker bei Gegenwart von Salzen der in den Rübensäften enthaltenen organischen Säuren, stellte E. Feltz[3]) eine Reihe von Versuchen an. Die Wirkung von Mineralsäuren auf eine Zuckerlösung ist bekannt; die kleinsten Mengen derselben verwandeln bei Anwendung von Wärme den Rohzucker in Invertzucker. Verf. suchte nun auf experimentellem Wege zu entscheiden, ob dieselbe Wirkung bei Gegenwart von Salzen der in den Rübensäften vorkommenden organischen Säuren eintritt, und diese Untersuchung gewann um so mehr an Interesse, als die Resulte derselben für die Margueritte patentirte (unten mitgetheilte) Methode der Reinigung von Zuckersäften von höchstem Belange sind.

18 Hektoliter Syrup (drittes Produkt) von 50° Baumé wurden mit 16 Liter käuflicher, mit dem fünf- und sechsfachen Volum Wasser verdünnter

---

1) A. M. Clark, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1655.

2) Das *zweite* Verfahren des Reinigens der Zuckersäfte ist in abgeänderter Weise beschrieben in La sucrerie indigène VIII p. 71; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 5 p. 238; Zeitschrift für Zuckerindustrie 1873 p. 507; Dingl. Journ. CCXI p. 327. (Eine in Frankreich patentirte Methode des Reinigens der Nachprodukte von Margueritte ist beschrieben im Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 8 et 9 p. 428.)

3) E. Feltz, Sucrerie indigène VIII p. 242; Zeitschrift für Zuckerindustrie 1873 p. 498; Dingl. Journ. CCXI p. 326.

Salzsäure gemischt, dem Gemisch eine Probe entnommen, dieselbe auf 20° B. verdünnt und alkalimetrisch untersucht; es wurden per Liter 2,44 Grm. ClH gefunden. Die Hauptmasse des Gemisches wurde dann im Robert'schen Apparate bei 68 bis 75° C. und einer Luftleere von 18 bis 20 Zoll auf 46° B. abgedampft. Es wurde nun wieder eine Probe auf 20° B. verdünnt und alkalimetrisch untersucht; gefunden wurden per Liter 0,71 Grm. HCl, also eine bedeutende Abnahme der sauren Reaktion constatirt. Ausserdem wurden vor dem Einkochen in dem auf 20° B. verdünnten Gemische per Liter 8,5 Grm. Glycose, nach dem Einkochen dagegen 9,9 Grm. derselben Zuckerart gefunden; der Unterschied ist, wie man sieht, gar nicht bedeutend. Andere Versuche, deren Details in unserer Quelle mitgetheilt sind, gaben ähnliche Resultate. Es verflüchtigen sich etwa 60 bis 70 (nach einem Versuch 77,7) Proc. der ursprünglich vorhandenen Säure. Im Anschluss an diese Fabriksversuche wurden einige Laboratoriumsversuche in gleichem Sinne angestellt, und die der Verdampfung resultirenden sauren Condensationswässer gesammelt und untersucht. Dieselben enthielten nur Spuren von Salzsäure; die saure Reaktion derselben rührt also nur von den verflüchtigten organischen Säuren, welche durch die Salzsäure frei gemacht wurden, her. Weitere Versuche des Verf.'s zeigten, dass es unmöglich ist, alle im Syrup enthaltenen organischen Säuren durch Zusatz von Mineralsäuren in Freiheit zu setzen, ohne gleichzeitig eine theilweise Inversion des Zuckers einzuleiten. Doch scheint es möglich, wenigstens die Hälfte der organischen Salze in der Luftleere in Mineralsalze umzuwandeln, ohne dass man diese Veränderung zu befürchten hat. Als der Verf. 200 Kubikcentim. einer reinen Zuckerlösung von 20° B. mit 0,71 Grm. HCl vermischte und die Mischung in einem offenen Gefäss auf 60° C. erwärmte, war nach zwei Stunden fast die ganze Zuckermenge invertirt; es waren nämlich per Liter 403 Grm. Glycose entstanden. Ein gleicher Versuch, mit einem Syrup von 17° B., welcher per Liter 4,7 Grm. Glycose enthielt, angestellt, ergab dagegen, dass der Glycosegehalt desselben nur auf 6,49 Grm. gestiegen, also nur um ca. 2 Grm. per Liter grösser geworden war. Die Wirkung von Mineralsäuren auf Zucker wird hiernach bei Gegenwart von Salzen organischer Säuren gänzlich modificirt, und die Anwendung von Mineralsäuren in der Zuckerfabrikation kann nicht in dem Grade nachtheilig wirken, als man bisher meinte. Aus diesem Grunde kann die Benutzung dieser Säuren nach den Margueritte'schen Angaben auch dem Zuckerfabrikanten gewiss in manchen Fällen von Vortheil sein.

Kolb-Bernard[1]) berichtet über die Ergebnisse des sauren Kochens nach dem Margueritte'schen Verfahren in der Fabrik Plagny (Nièvre). Bekanntlich hatte Margueritte anfänglich empfohlen, die Syrupe zu säuern, vorzukochen, dann zu verdünnen, zu erbitzen und zu filtriren und nun erst fertig zu kochen. Die früher veröffentlichten Versuche sind nach diesem Verfahren ausgeführt worden. Es erschien aber wünschenswerth, die Arbeit zu vereinfachen und abzukürzen, weshalb Verf. die Arbeit

1) Kolb-Bernard, Journ. de fab. de sucre 1874 XIV Nr. 49; Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 1874 p. 427.

ohne diese zweite Filtration ausführte. Die gesäuerten Syrupe wurden daher unmittelbar verkocht. Dabei sind die Wirkungen auf Geschmack und Handelswerth des Zuckers ganz dieselben gewesen, wie bei dem früheren umständlicheren Verfahren und das saure Kochen ist ein technisches Verfahren geworden, ohne einen seiner Vorzüge einzubüssen. Es ist beim Kochen keine andere Vorsicht zu gebrauchen, als dass man die Luftleere so gross wie möglich hält; der Zusatz der Säure geschieht ganz einfach nach einer Tafel, in welcher die Dichtigkeiten und daneben die erforderlichen Säuremengen verzeichnet sind, wonach jeder Arbeiter diese Mengen richtig finden kann. Zu Anfang der Arbeit 1873—74 hat Verf. abwechselnd einen sauren und einen gewöhnlichen Sud gemacht, um einen sichern Vergleich zu gewinnen. Bei den ersten Schleuderungen schon konnte er den Unterschied bemerken und es wurden daher vom 1. December ab alle zweiten Produkte ohne Ausnahme sauer gekocht. Im Ganzen wurden so 86 Kochungen oder 2160 Hektoliter Füllmasse hergestellt; nur 3 dieser Kochungen haben zu wünschen gelassen, indem sie die Erscheinung der „Gährung" zeigten. Dies geschah bei der ersten sauren Kochung, freilich auch gleichzeitig bei der gewöhnlichen Kochung, so dass das Verfahren Margueritte's dafür nicht verantwortlich gemacht werden kann.

Nach 65—70 sauren Kochungen, die regelmässig verliefen, kamen am 17. und 18. Januar deren vor, welche ebenfalls die Gährung zeigten. Ein Zufall lehrte die Ursache kennen. Ein breiter Sprung war in dem Eingangs-Ventil für directen Dampf entstanden und während des Ausfüllens stieg daher die Temperatur um so mehr in dem Apparat, als derselbe ein Röhrenapparat ist, der also grosse Heizflächen besitzt, so dass in wenig Augenblicken die Temperatur auf 85—90° steigen kann. Nach Ausbesserung des Ventils ist denn auch bis zu Ende der Arbeit nichts weiter vorgekommen. Man sieht daraus, wie richtig Margueritte den Einfluss der Temperatur angegeben hat. Es erscheint nicht zweifelhaft, dass die meisten unvollkommenen Resultate benachbarter Fabriken beim sauren Kochen darauf zurückgeführt werden müssen, dass beim Kochen oder Ausfüllen die erforderliche Vorsicht nicht angewandt worden ist.

Die folgenden Tabellen enthalten alle Resultate in Uebersicht von 86 Kochungen; alle Zahlen sind dem Fabrik- oder Analysenbericht entnommen. (Siehe Tabelle auf S. 682.)

Die Ausbeute an Rohzucker betrug im Mittel beim gewöhnlichen Kochen 22,02, beim sauren Kochen 24,03 Proc. vom Füllmassegewicht; der Verkaufswerth im ersten Falle 41,71, im zweiten 50,50 Franken im Mittel. Die Folgerungen aus diesen Zahlen ergeben sich von selbst. Ausserdem aber ist zu bemerken, dass der Rübensyrup, welcher nach dem sauren Kochen verbleibt, seines reinen Geschmacks wegen sich zum Verbrauch eignet. Ueber die dritten Produkte will der Verf. später berichten.

E. Langen[1]) (in Cöln) liess sich ein Verfahren beim Raffi-

1) E. Langen, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 658; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 12 p. 573; Polyt. Centralbl. 1874 p. 668.

α) Gewöhnliches Verfahren.

Datum des Schleuderns	Inhalt der Behälter. Hektoliter	Erhaltener Zucker	Zucker auf den Hektoliter	Zucker auf 100 Kilo	Analyse der Zucker	Handelswerth der Zucker Franken
10. November	61,60	1860	30,19	21,26	Zucker 92,00 Asche 3,07 Auslieferg. 76,65	37
11. „	62,40	1923	30,81	21,70		
13. „	123,20	4181	33,93	23,89		
15. „	61,60	2962	34,98	24,63		
18. „	61,60	1702	27,62	19,45	Zucker 92,00 Asche 2,46 Auslieferg. 79,76	41,64
26. „	124,40	4392	35,30	24,86		
2. December	123,20	3237	26,27	18,50		
5. „	204,00	4765	23,35	16,45		
9. „	61,60	2183	34,32	24,95	Zucker 92,50 Asche 2,30 Auslieferg. 81,00	46,50
16. „	123,20	4296	34,87	24,59		

β) Saures Kochen.

Datum des Schleuderns	Inhalt der Behälter. Hektoliter	Erhaltener Zucker	Zucker auf den Hektoliter	Zucker auf 100 Kilo	Analyse der Zucker	Handelswerth der Zucker Franken
25. December	51,00	2010	39,25	27,64	Zucker 92,00 Asche 1,85 Auslieferg. 82,73	49,10
29. „	61,60	1963	31,86	22,44		
31. „	61,60	2363	38,36	27,01		
2. Januar	61,60	2073	33,65	23,69		
14. „	200,00	6668	31,75	22,36		
15. „	124,40	4587	36,86	25,97	Zucker 92,15 Asche 1,78 Auslieferg. 83,35	50,03
17. „	60,80	2128	35,00	24,65		
26. „	180,00	6514	36,00	25,48		
27. „	47,60	1653	34,72	24,45	Zucker 93,87 Asche 2,02 Auslieferg. 83,60	50,40
28. „	60,40	2044	33,84	23,82		
29. „	61,60	1786	29,00	20,42		
30. „	61,60	1620	26,29	18,52		
3. Februar	356,40	12158	34,11	24,02	Zucker 94,87 Asche 1,94 Auslieferg. 85,00	52,50
5. „	354,00	13079	36,95	26,00		

niren des Zuckers (für England) patentiren. Der Syrup wird, nachdem er durch Eindampfen auf die erforderliche Consistenz gebracht ist, in Zellen mit beweglichen Böden gefüllt und erkalten gelassen. Wenn der Syrup fest geworden, entfernt man die Böden der Zellen und bringt dann diese in eine geeignete Centrifugalmaschine. Sobald der grösste Theil des in den Poren des Zuckerklumpens enthaltenen Syrup ausgeschleudert worden ist, nimmt man die Zellen aus der Maschine, verschliesst sie mit den Bodendeckeln und placirt sie in ein mit reiner, gesättigter Zuckerlösung gefülltes, hermetisch verschliessbares Gefäss, welches mittelst einer Pumpe luftverdünnt gemacht werden kann. Die nunmehr wieder mit Zuckerlösung getränkte Masse wird ein zweites Mal in die Centrifugalmaschine gebracht und nachher in warmen Stuben getrocknet. Das Waschen mit gesättigter Zuckerlösung muss in manchen Fällen, namentlich wenn der Syrup von Rüben herstammt, noch ein Mal wiederholt werden.

Fourmentin[1]) will (nach einem Brevet für Frankreich) die Zuckersäfte entfärben, entkalken und entsalzen durch Filtration über gewisse Humussubstanzen (Torf, Humuserde). Ein dreifacher Filtrirapparat (*Appareil à triple filtration*) für die Säfte und Syrupe in den Zuckerfabriken und Raffinerien ist von Galopin und Demoutier[2]) construirt und in Frankreich brevetirt worden.

Ueber die Fr. Sebor'sche Methode der Zuckergewinnung aus Melasse[3]) sind weitere Berichte und Untersuchungen[4]) erschienen, auf die wir einfach verweisen.

Sebor's Verfahren der Zuckergewinnung aus Melasse wurde von A. v. Wasilowski[5]) einer kritischen Beleuchtung unterworfen. Das Verfahren beruht auf dem Principe der Fällung des in der Melasse enthaltenen Zuckers durch Kalk als dreibasischer Zuckerkalk, und Verwendung des so erhaltenen vorher gereinigten Produktes zur Scheidung an Stelle des Scheidekalkes. Bei der Saturation wird der an Kalk gebundene Zucker frei, geht in Lösung und wird zusammen mit dem schon vorhandenen ursprünglichen Material aufgearbeitet.

Bei der Ausführung verfährt man auf folgende Art: 4 Ctr. Melasse werden mit 80 Proc. des Gewichtes an Kalk in Form von Kalkmilch und Wasser gemischt. Es geschieht diese Manipulation in Reserven von $5^1/_2$ Fuss Höhe und $3^1/_2$ Fuss Durchmesser (wo es die Verhältnisse gestatten in engeren oder höheren), in welchen die Mischung bis auf 6 Zoll unter dem Rande mit Wasser aufgefüllt wird. Nach einiger Zeit setzt sich der Zuckerkalk zu Boden, während eine klare Waschflüssigkeit darübersteht. Dieses letztere wird durch Decantiren entfernt und behufs weiterer Ausscheidung von Zuckerkalk durch directe Dampfausströmung erwärmt. Der so erhaltene Zuckerkalk wird über Schlammfilter filtrirt, um ihn von den anhaftenden Verunreinigungen zu befreien. Da aber auf diese Art die Reinigung nicht sehr vollkommen bezweckt wurde, so hat Sebor eigene Filterreserven construirt, welche den Zuckerkalk in fester, nicht wie früher in breiiger Form, darstellen. Mit diesen Filterreserven wurde auch bereits in der heurigen Campagne in Swojschitz gearbeitet, und das Resultat hat allgemein befriedigt. Der abgepresste feste Zuckerkalk wird noch gedämpft, um von ihm den letzten Rest Verunreinigungen wegzuschaffen. Die resultirende gereinigte Masse wird, wie oben erwähnt, zur Scheidung benützt, oder auch direct auf Rohzucker verarbeitet; das Letztere ist aber weniger rathsam, da es bedeutend kostspieliger ist, als wenn der Zuckerkalk während der Campagne verbraucht und aufgearbeitet wird. Die Scheidung geht ohne Schwierigkeiten vor sich, und wird sogar mit Zuckerkalk noch besser vollzogen als mit reinem Aetzkalk. Das nochmals, behufs Zuckerkalkausscheidung erwärmte Ablauf-

---

1) Fourmentin, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 8 p. 383.
2) Galopin u. Demoutier, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 10 p. 475.
3) Jahresbericht 1872 p. 508; 1873 p. 576.
4) Die Zuckergewinnung aus Melasse. *Erste* Serie von Berichten und Untersuchungen. Prag 1873. *Zweite* Serie von Berichten etc. Prag 1874.
5) A. v. Wasilowski, Zeitschrift für Zuckerindustrie 1873 p. 440.

wasser wird nach dem zweiten Ablass verschiedenfach verwendet. Man benützt es zur Düngung, wobei man den in der Flüssigkeit noch enthaltenen Zucker verloren giebt, weshalb diese Art der Benützung als weniger rationell zu betrachten ist, da das Ablaufwasser seines Zuckergehaltes wegen einen höhern Werth repräsentirt, als der Düngerwerth desselben ist. Man kann dasselbe aber auch auf 25—30° B. eindampfen, nochmals mit Kalkmilch behandeln und dreibasischen Zuckerkalk ausscheiden, nur muss man dabei im Auge behalten, ob die erhaltene Mehrausbeute die Regiekosten deckt. Es werden nämlich beim ersten Behandeln der Melasse (bei durchschnittlicher Polarisation von 48°) mit Kalk 22—23 Proc. Zucker in Form von Zuckerkalk ausgeschieden; beim neuerlichen Behandeln werden weitere 10 Proc. erhalten. Ob das erhaltene Plus die Erzeugungskosten deckt, ist Sache des Calcüls jeder einzelnen Fabrik. Zum Abdampfen des Ablaufwassers behufs weiterer Zuckerkalkausscheidung benützt Sebor die abziehenden Schornsteingase, indem er dieselben vermittelst eines Exhaustors durch die Flüssigkeit saugt.

Ein dritter Vorschlag Sebor's geht dahin, die Waschflüssigkeit, welche noch immer 3,3 bis 3,5 Zucker enthält, derartig zu verwenden, dass man dasselbe mit einer Säure neutralisirt und zum Einmaischen der Melasse für die Spiritusbrennerei benützt. Dieser Vorschlag hat natürlich nur für Zuckerfabriken einen Werth, welche mit Melassenbrennereien in Verbindung stehen oder solche in unmittelbarer Nähe haben. Die Rechnung stellt sich hierbei folgendermaassen:

1 Ctr. Melasse giebt auf Zuckerkalk verarbeitet durchschnittlich 7 Ctr. Ablaufwasser, dieses hat approximativ folgende Zusammenstellung:

				pr. Ctr. Melasse
Zucker	3,3 bis 3,5 Proc.	× 7-facher Wassermenge	=	23,1 bis 24,5 Proc.
Kalk	0,3 bis 0,35 „	× 7- „ „	=	2,1 bis 2,5 „
Kali	0,3 bis 0,4 „	× 7- „ „	=	2,1 bis 2,8 „
Natron	0,03 bis 0,04 „		=	0,21 bis 0,23 „

Zum Neutralisiren von 10 Kubikcentim. dieser Flüssigkeit braucht man 3,2—3,4 Kubikcentim. Normalsäure, folglich zum Neutralisiren von 700 Pfd. Ablaufwasser 17 Pfd. 60° B. Säure, welche (per Wr. Ctr. à 5 fl.) 48 kr. kosten. Durch die Verwerthung des Zuckers der Ablaufwässer zur Vergährung hat derselbe jenen Werth wie in der Melasse; da nun 1 Ctr. Melasse von 48° Polarisation 3 fl. kostet, so kosten 7 Ctr. Ablaufwasser, welche dieser Menge Melasse entsprechen, aber nur die Hälfte der ursprünglichen Zuckermenge enthalten, da die andere Hälfte durch Kalk gefällt wurde, 1 fl. 50 kr. exclusive der darin enthaltenen Alkalien.

Die Calculation stellt sich somit folgendermaassen:

A) Bei der Verarbeitung der Melasse auf Zuckerkalk:

1 Ctr. Melasse kostet durchschnittlich	3 fl. — kr.
Die Regie der Verarbeitung inclusive Verzinsung nach bisheriger Erfahrung	— „ 45 „
Unkosten	3 fl. 45 kr.
Bei einem Zuckergewinn von 22 Proc. und einem Rohzuckerpreise	3 fl. 85 kr.
Gewinn	— fl. 40 kr.

B. Verwerthung des Abfallwassers zur Vergährung:

Der Werth desselben per 1 Ctr. Melasse laut oben . . .	1 fl. 50 kr.
hiervon ab Schwefelsäure zum Neutralisiren . .	— „ 84 „
Gewinn	— fl. 66 kr.
Hierzu Verwerthung der in der Schlempe enthaltenen Alkalien	— fl. 44 kr.
folglich Reingewinn	1 fl. 50 kr.

Bei nochmaligem Eindampfen des Ablaufwassers bis auf 25 bis 30° B. und Fällen mit Zuckerkalk, wie dies vorhin beschrieben wurde, stellt sich die Rechnung folgendermaassen:

Eine Fabrik, die täglich 80 Ctr. Melasse verarbeitet, braucht:

Tagelohn 4 Arbeiter per Schicht = 8 × 70 kr. . . .	5 fl. 60 kr.
Filterleinwand 5 kr. per Ctr. Melasse	4 „ — „
Brennmaterial zum Abdampfen von 480 Ctr., 100 Ctr. Kohle à 50 kr.	50 „ — „
Verinteressirung und Amortisation dieser Mehranlage per 2000 fl. auf 80 Ctr. Melasse täglich berechnet . .	1 „ 40 „
	61 fl. — kr.
Wenn man die Gewinnste der Mehrausbeute mit 8 Proc. Zucker annimmt à 17½ fl. (6,4 Ctr.)	111 fl. — kr.
resultirt ein Reingewinn	50 fl. — kr.

Das Sebor'sche Verfahren war bereits (1874) in vier Fabriken eingeführt. In der gräflich Althann'schen Fabrik Swojschitz, in der Actienzuckerfabrik Concordia zu Brieg in Preussisch-Schlesien, in der gräflich Clam-Martiniz'schen Zuckerfabrik in Studnowes und in der Byschicer Zuckerfabrik. Die Swojschitzer Zuckerfabrik, welche in der verflossenen Campagne eingehende Untersuchungen über dies Verfahren angestellt, hat ihre vorjährige Einrichtung bedeutend vergrössert und günstiger placirt, und verarbeitet jetzt 50—55 Ctr. Melasse täglich. Es zeigte sich hierbei nicht der geringste Anstand beim Decken der Füllmasse sowohl in qualitativer als quantitativer Hinsicht und die Weisse der fertigen Waare liess nichts zu wünschen übrig. Die Actienzuckerfabrik Concordia in Brieg arbeitet gleichfalls schon die zweite Campagne nach diesem Verfahren, erzeugt weisse Waare und hat sich gleichfalls in Folge günstiger Resultate zur Beibehaltung desselben entschlossen. Bereits in der ersten Campagne hatte man mit dem Ablaufwasser Feldparcellen gedüngt. Die Zuckerfabrik Studnowes verarbeitet 45—50 Ctr. Melasse und arbeitet theils auf Rohzucker, theils auf weisse Waare. Die Zuckerfabriken auf Studnowes und Swojschitz besitzen Abdampföfen für die Ablaufwässer; es wird zwar das nicht eingedampfte Ablaufwasser für nahe gelegene Felder in Wasserfässern, welche am hinteren Ende mit einem durchlöcherten Querrohr versehen sind, direct abgefahren und gleichförmig über die Felder vertheilt, dagegen für entferntere Felder abgedampft und gewöhnlich compostirt. Das Diffusionswasser wird entsprechend seinem Kaligehalt in Swojschitz mit 10 kr. per Ctr., in Studnowes mit 12 kr. an die Oekonomie verkauft. Die Zuckerfabrik Byschic hat in dieser Campagne das Sebor'sche Verfahren durchgeführt. Es besitzt diese Fabrik bis jetzt die grösste Einrichtung und zwar auf 80 Ctr. Melasse täglicher Verarbeitung, nachdem es sich gezeigt hat, dass bei Steigerung des Betriebes die Spesen der Verarbeitung sich bedeutend vermindern. So hatten

sich z. B. in Swojschitz bei anfänglicher Verarbeitung von 24—28 Ctr. bis zur Steigerung von 50—55 Ctr. täglicher Verarbeitung die Spesen in diesem Verhältnisse um beinahe zwei Dritttheile vermindert.

Nach Westermeyer verfährt man in Swojschitz bei der Ausübung des Sebor'schen Verfahrens folgendermaassen: Auf 1000 Pfd. Melasse von 39° B. nimmt man 30 Pfd. Aetzkalk. Es entsprechen mithin 4000 Ctr. dieser Melasse 3646 Ctr. ursprünglicher Melasse von 43° B., welche eigentlich verarbeitet wurden. Dies ergab 8635 Ctr. Zuckerkalk bei Anwendung von 1507 Ctr. Aetzkalk, wobei bemerkt wird, dass es sich herausgestellt hat, dass es besser und vortheilhafter für die Ausbeute wie auch für schnellere und billigere Arbeit ist, die Melasse auf 37—39° B. zu stellen. Es wurden somit 40 Proc. Kalk, auf die ursprüngliche Melasse berechnet, angewendet. Die verwendete Melasse von 37° B. polarisirte 15,8 Proc. mit 10,78 Proc. Alkalien, während das Resultat der Analyse der 43° B. grädigen 51,85 Proc. Zucker mit 12,4 Proc. Alkalien ergab. Wie oben bemerkt, wurden aus 4000 Ctr. 39-grädiger Melasse 8635 Ctr. Zuckerkalk erhalten, also auf 100 Pfd. Melasse = 237 Pfd. Zuckerkalk und ergiebt eine Mischung von 400 Pfd. Melasse + 120 Pfd. Aetzkalk, wie man die Einmaischungen gewöhnlich macht, 26 Ctr. Diffusionswasser oder ungefähr das $6^1/_2$—7-fache der angewendeten Melasse. Genau im grossen Durchschnitt ergaben 4000 Ctr. Melasse = 26435 Diffusionswasser, somit das 6,6fache der angewendeten und das $7^1/_4$-fache der ursprünglichen 43° B. grädigen Melasse. Es hat sich herausgestellt, dass die Scheidungen bei Anwendung von Zuckerkalk besser und blanker waren, als bei Aetzkalk, und dass der Reinheitsquotient der Säfte sich zumeist um 4—5 Proc. erhöhte, nämlich von 81 auf 85—86. Der gelöste Zuckerkalk, welcher sich beim Stehen des erzeugten Zuckerkalkes bildet und über dem festen Bodensatz steht, bewirkt ebenfalls eine gute Scheidung. Interessant ist die Thatsache, dass der Zuckerkalk viel energischer wirkt als Aetzkalk. Was die Regiekosten anbelangt, so stellt sich der

Arbeitslohn	per 100	Ctr.	Melasse	auf 10 kr.
Filterleinwand	„ 100	„	„	„ 6,7 kr.

und ist bei besserer Gruppirung der Gefässe ein noch günstigeres Resultat zu erreichen. In der letzten Zeit stellte sich die Zuckerausbeute auf 25 Proc., im ganzen Durchschnitt war sie 23 Proc. Die Erfahrungen der letzten Campagne sprechen nach Westermeyer ganz entschieden für das Sebor'sche Verfahren. Die Begründung ist folgende: In Swojschitz erhielt man bei einer Durchschnittspolarisation der Rübe von 12,59 Proc. und 15,25° Balling, 12,56 Proc. Füllmasse, während mit schneller Pressarbeit bei fast 23 Proc. Presslingen, deren Zuckergehalt durchschnittlich 4,57 Proc. oder per Rübe gerechnet 0,8 bis 1,2 Proc. Zuckerverlust ausmacht,

im grossen Durchschnitt	1,05
im Schlamm 6 Proc. von der Rübe à 3,38 Proc.	0,25
also Gesammtverlust	1,25 Proc.

erhalten wurden.

Wenn dazu die übrigen unausbleiblichen Verluste nach dem Vorgange anderer Untersuchungen auf 0,8 Proc. gerechnet werden, so ergiebt sich ein Fabrikationsverlust von 2,05 Proc.

Mithin ergeben sich weniger Verluste, resp. grössere Ausbeute, als hieraus folgen würde. Möglich ist aber auch, dass die Rübe etwas besser gewesen ist, denn es ist sehr schwer, eine vollständig richtige Durchschnittspolarisation zu erhalten, obwohl sehr viel Aufmerksamkeit der Rübenpolarisation geschenkt und regelmässig Tag und Nacht polarisirt wurde.

C. Fr. Anthon[1]) (in Prag) theilt seine Ansichten über Melassenbildung mit. Noch immer gehen die Meinungen auseinander, was unter „melassebildend" zu verstehen sei. Nach der *einen* Ansicht seien krystallisirbare Salze wie Salpeter keine Melassenbildner, dagegen seien es nicht krystallisirbare organische Stoffe als gummöse, Farb-, Extractiv-Stoffe etc. *Andere* dagegen betrachten die Salze so entschieden als eigentliche Melassenbildner, dass geradezu die gegenwärtig übliche Rendements-Berechnung bei Untersuchung des Zuckers nur auf dieser Ansicht basirt, indem bekanntlich dieser Berechnung die Annahme zu Grunde liegt, dass 1 Theil Salz 5 Theile Zucker in Melasse überführe — eine Annahme, welche jeder wissenschaftlichen Grundlage entbehrt und für Rübenzuckerprodukte nur zufällig annähernd richtig ist. *Noch andere* nehmen alle neben dem Zucker vorhandenen und in Wasser oder Zuckerlösung löslichen Stoffe als melassenbildend an ohne Rücksicht darauf, ob solche organischer oder anorganischer Abstammung sind, und endlich gruppiren viele Chemiker die „Nichtzuckerbestandtheile" in a: melassenbildende; b: indifferente und c: der Melassenbildung entgegenwirkende.

Zur Berichtigung dieser verschiedenen Ansichten, von denen einzig und allein nur die dritte ihre volle Berechtigung hat, sei folgende Thatsache mitgetheilt. Dass das Chlorcalcium die Eigenschaft hat, in mässiger Menge zugesetzt, die Löslichkeit des Rohzuckers in Wasser zu vermindern und in Folge dessen in einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Zuckerlösung eine namhafte Menge Zucker zum Auskrystallisiren zu veranlassen ist vollkommen sichergestellt. Nun aber kommt umgekehrt demselben Salze, wenn es in grösserer Menge der Zuckerlösung zugesetzt wird, auch die Eigenschaft zu, in Ueberschuss gelösten Zucker derart am Krystallisiren zu verhindern, dass selbst nach sehr langer Zeit kein Zucker auskrystallisirt. Eine Lösung von 100 bis 110 Theilen Zucker und 8 bis 12 Theilen trockenes Chlorcalcium in 50 Theilen Wasser setzt beim Erkalten und Stehenlassen leicht und in ziemlich reichlicher Menge Zucker in Krystallen ab. Umgekehrt liefert eine Lösung von 50 Theilen Zucker und etwa 85 Theilen trockenes Chlorcalcium in 100 Theilen Wasser eine Lösung, die bei hinlänglichem Abkühlen sehr leicht schön krystallisirtes Chlorcalcium absetzt. Das erste Beispiel zeigt, dass das Chlorcalcium unter Umständen die Krysallisation des Zuckers nicht verhindert, während das zweite den Beweis dafür liefert, dass

1) C. Fr. Anthon, Dingl. Journ. CCXII p. 414; Polyt. Centralbl. 1874 p. 976; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 4 et 5 p. 233.

auch das Chlorcalcium aus Zuckerlösung sich in Krystallen auszuscheiden vermag, der Zucker seine Krystallisirbarkeit somit nicht aufhebt. Diese beiden Thatsachen für sich allein betrachtet, berechtigen zu der Annahme, dass das Chlorcalcium nicht melassenbildend sei.

Wenn man dagegen eine warm bereitete Lösung von 110 Theilen Zucker und 38 bis 40 Theilen ganz trockenes Chlorcalcium in 50 Theilen Wasser stehen und erkalten lässt, so nimmt diese Lösung sehr bald eine dicke, melassenähnliche Beschaffenheit an; es scheidet sich selbst nach jahrelangem Stehen aus derselben nicht die geringste Menge Zucker aus. Die Lösung erscheint überhaupt so melassenähnlich, dass Jedermann dieselbe für Melasse halten würde, wenn man sie mit ein wenig Caramel braun färben wollte. Es würde dann auch nicht gelingen, aus derselben den Zucker fabrikmässig wieder zu gewinnen, trotzdem neben dem Zucker nur ein Stoff vorhanden ist, der von manchen Chemikern als entschieden nicht melassenbildend, von anderen sogar als die Zuckergewinnung unterstützend angesehen wird. Zwischen diesen beiden Grenzen und Gegensätzen im Verhalten des Chlorcalciums zum Zucker, nämlich zwischen der Beförderung und der gänzlichen Verhinderung der Krystallisation des Zuckers, muss selbstversändlich das Chlorcalcium, bei einer bestimmten Menge desselben, sich dem Zucker gegenüber auch vollständig indifferent verhalten. Damit ist nun dargethan, dass ein und derselbe Stoff melassenbildend, dann indifferent und endlich auch der Melassenbildung entgegenwirkend, d. h. die Zuckerausscheidung begünstigend sein kann. Eine Gruppirung der Nichtzuckerbestandtheile nach diesem Verhalten ist demnach durchaus unzulässig, indem ja dann z. B. das Chlorcalcium allen drei Gruppen eingereiht werden müsste. Dass das Chlorcalcium — obgleich ein krystallisirbares Salz — dennoch unter den bemerkten Verhältnissen nicht blos überhaupt melassenbildend, sondern dieses sogar in noch höherem Grade sein kann als manche andere fremde Stoffe, beweist die Thatsache, dass schon 38 Theile desselben 110 Theile Zucker (also schon bei einem Zuckerquotienten von ca. 74) in Melasse umwandeln, während in der normalen Melasse 38 Theile Nichtzucker nur 63 bis 64 Th. Zucker am Krystallisiren verhindern (somit bei einem Quotienten von 62,25). Dass diese melassenbildende Eigenschaft des Chlorcalciums nicht auf einem chemischen, sondern nur physikalischen Grund beruht, bedarf wohl keines weiteren Beweises. Es tritt dieselbe unverkennbar erst dann hervor, wenn die Menge des Chlorcalciums so gross ist, dass dadurch die Zuckerlösung zäh und schwer oder gar unbeweglich wird. Bei Gegenwart von weniger Chlorcalcium, wird dieses deshalb nicht verhindert, seine die Löslichkeit des Zuckers herabmindernde Kraft zur Geltung zu bringen, weil die Lösung genügend dünnflüssig ist um krystallisiren zu können.

Nach dem Mitgetheilten wirken die Salze entschieden mit als Melassenbildner wie jeder andere neben dem Zucker in Lösung vorhandene Stoff. Das oben angeführte Beispiel mit dem Salpeter widerlegt diese Angabe nicht, indem in der Zuckerfabrikation Lösungen ausgeschlossen bleiben, welche neben Zucker blos ein krystallisirbares Salz enthalten. In der Melasse trägt jeder fremde Stoff, wenn auch in ungleichem Grade, offenbar zum Dick- und Zäh-

werden bei, vermehrt so die Menge der werdenden Melasse, vergrössert also den Zuckerverlust. Diese Wirkung wird aber gewiss nur in seltenen Fällen — wenn überhaupt solche nachzuweisen sind — eine chemische sein und auf der Bildung von unkrystallisirbaren oder überhaupt von chemischen Verbindungen zwischen Zucker und anderen Stoffen beruhen, sondern auf der blossen Gegenwart der letzteren und zwar in deren Gesammtheit, wie es auch bei den Mutterlaugen in den chemischen Fabriken der Fall ist. Die Melasse ist die „Mutterlauge" der Zuckerfabriken. Für das Nichtvorhandensein von chemischen Verbindungen zwischen Zucker und anderen Stoffen — oder doch deren blos untergeordnetes Auftreten — spricht nicht nur die normale Beschaffenheit der Melasse (50 Zucker, 30 Nichtzucker und 20 Wasser), in welcher der Zucker dem Wasser gegenüber, also nicht in grossem Ueberschuss vorhanden ist, sondern auch die von dem Verf. früher [1]) constatirte Thatsache, dass der in der Melasse in Ueberschuss gelöste Zucker zum Auskrystallisiren gebracht wird, wenn man derselben ihre Zähflüssigkeit nimmt. Dieser Ueberschuss von Zucker ist demnach in freiem Zustand und nicht als chemische Verbindung in der Melasse vorhanden.

Ueber die Hygroskopicität des Raffinadezuckers hat E. Feltz [2]) Versuche veröffentlicht. Es ist eine bekannte Thatsache, dass verschiedene Zuckersorten mehr oder weniger rasch Wasser aus der feuchten Atmosphäre anziehen, und dass diese Eigenschaft in Beziehung zu dem Glycosegehalte der fraglichen Zuckersorten steht, obschon in einer mit Wasserdämpfen geschwängerten Atmosphäre selbst vollkommen gesunder Zucker Feuchtigkeit in bedeutender Menge anzuziehen vermag.

Die von dem Verf. untersuchten Zucker enthielten durchschnittlich unter 0,1 Proc. Dextrose, während in den von denselben abgeflossenen Grünsyrupen 3 Proc. derselben Zuckerart enthalten waren. Bei den Versuchen wurden abgewogene Mengen der in erbsengrosse Würfel zertheilten Zuckersorten unter eine Glocke neben eine Untertasse mit Wasser gestellt, und in gewissen Zeiträumen Wägungen vorgenommen. Die Resultate der Versuche, welche sich auf sechs Zuckersorten bezogen, sind in der folgenden Tabelle (siehe S. 690) zusammengestellt. Die Zahlen in den mit Nr. 1 bis 6 bezeichneten Columnen geben die Mengen des von 1000 Th. der betreffenden Zuckersorten absorbirten Wassers an.

Die Zuckerstückchen zerflossen nach einiger Zeit in der absorbirten Feuchtigkeit, und die Masse war am 22. Juni schon ganz flüssig. Die resultirenden Syrupe enthielten 37,1—38,4 Proc. Wasser und 62,9—61,6 Proc. Zucker. Eine gesättigte Zuckerlösung würde 66,66 Proc. Zucker und 33,33 Proc. Wasser enthalten; man sieht also, dass selbst eine solche Lösung Feuchtigkeit zu absorbiren vermag.

Bemerkenswerth ist die constatirte Zunahme an Dextrose. Während die ursprünglichen Zuckerproben, wie erwähnt, unter 0,1 Proc. Dextrose

1) Jahresbericht 1868 p. 481.
2) E. Feltz, La sucrerie indigène VIII p. 67; Zeitschrift für Zuckerindustrie 1873 p. 496; Polyt. Centralbl. 1873 p. 1562.

Datum	Zahl der Stunden seit Beginn des Versuches	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Datum	Zahl der Stunden seit Beginn des Versuches	Nr. 5	Nr. 6	Temperatur der Luft
März 8	0	0	0	0	0					Die Temperatur schwankte zwischen 8 und 10°
9	16	0,66	0,47	0,67	0,48	März 10	0	0	0	
9	24	0,78	0,64	0,75	0,51	11	22	0,74	0,48	
10	40	1,34	1,14	1,29	1,08	12	56	1,74	1,33	
11	60	1,79	1,73	1,59	1,32	13	80	2,25	1,63	
12	96	2,73	2,24	2,14	1,95	14	104	2,53	2,40	
13	120	2,87	2,58	2,28	2,30	15	127	3,01	3,93	
14	144	3,53	2,81	2,71	2,61					
15	168	8,81	2,99	3,07	3,03	24	340	10,00	11,64	10 und 20°
24	381	13,70	9,21	10,35	11,10	April 13	823	28,20	28,79	
April 13	864	32,06	26,88	27,53	27,12	25	1112	39,27	46,30	
25	1153	44,74	36,27	39,73	38,37	Juni 22	2504	60,49	61,45	
Juni 22	2545	60,75	58,80	60,70	62,33					

enthielten, stieg die Menge derselben in den bei den Versuchen enthaltenen Syrupen auf 0,25 bis 0,32 Proc., bezogen auf den in der Lösung enthaltenen Rohzucker. Man sieht hieraus, wie wichtig vollkommen trockene Magazine zur Aufbewahrung der Raffinadezucker sind.

Verbesserte Maschine zum Absägen und Egalisiren der Zuckerbrote. Bei dem üblichen Absägen der Böden der getrockneten Zuckerbrote ist ein nachträgliches Egalisiren der rauhen Basis erforderlich. Eine Maschine, welche diese beiden Arbeiten in sehr befriedigender Weise ausführt und schon in mehreren böhmischen Zuckerfabriken in Anwendung ist, wird von der Prager Maschinenfabrik Stanek und Reska[1]) construirt. Vermittelst derselben können zwei Arbeiter pro Stunde an 500 Zuckerbroten das Absägen und Egalisiren ausführen. Die Stanek-Reska'sche Zuckermaschine besteht aus einem gusseiserne Tische, an welchem zwischen den Lagern der zugehörigen Axe eine

---

1) Stanek u. Reska, Zeitschrift für Zuckerindustrie 1873 p. 530; Polyt. Centralbl. 1874 p. 208.

Circularsäge rotirt; dieselbe ist mit einem Mantel gedeckt, um das Verstäuben des erzeugten Zuckermehles nach Möglichkeit zu verhüten. Die Zuckerbrote werden auf den am Tische angebrachten beweglichen Wagen gelegt, an welchem Holzeinlagen von solcher Construction angebracht sind, dass das eingelegte Zuckerbrot fest liegt, und dessen Längenaxe senkrecht gegen die Circularsäge steht. Die Bewegung des Wagens gegen die Circularsäge wird durch zwei derselben parallel gestellte Eisenschinen ermöglicht. Nachdem der Boden abgeschnitten ist, legt der Arbeiter das Brot auf den vorderen, ebenfalls zwischen zwei Schienen beweglichen Wagen und führt das Glätten der Bodenfläche und das Abstumpfen der Kanten aus. Auch der zu dieser Manipulation dienende Theil der Schneidemaschine ist mit einem Gehäuse gedeckt. Er besteht aus zwei an einer Scheibe befestigten, radial gestellten Messern, welche, in Rotation versetzt, den rauhen Boden des Zuckerbrotes in einigen Augenblicken glätten. Zur gleichzeitigen Entfernung der scharfen Bodenkanten dienen zwei etwa um 90° gegen einander geneigte Messer, welche durch einen Druck auf einen Hebel vor- oder rückwärts geschoben und so mehr oder weniger an die Bodenkante gedrückt werden können. Der Hauptvortheil der Stanek-Reska'schen Schneidemaschine besteht in der gleichmässigen Arbeit, welche hauptsächlich durch das präcise senkrechte Einstellen der Brote gegen die Circurlarsäge, resp. den Glättapparat, erzielt wird. Endlich kann an dieser Maschine auch ein Messersystem zum Egalisiren der Brotspitzen mit genau centrischer Einstellung angebracht werden.

c) *Saccharimetrie.*

C. Scheibler[1]) hat sein Verfahren der Bestimmung des Raffinationswerthes des Rohzuckers[2]) dahin abgeändert, dass er den im Rohzucker in Melassenform enthaltenen Zucker und sämmtliche lösliche Nichtzuckerstoffe entfernt und den Zuckergehalt des Rückstandes aräometrisch ermittelt. Als Auswaschflüssigkeit wendet er zu diesem Zwecke anstatt der ursprünglich vorgeschlagenen, mit Zucker gesättigten Alkohol-Essigsäurelösung eine Alkohol-Salzsäurelösung an, welche eben so wie die Essigsäurelösung dargestellt wird, nur dass anstatt der Essigsäure 50 Kubikcentim. pro Liter reine Salzsäure von 1,19 bis 1,20 specifisches Gewicht zugesetzt werden. Zum Aufbewahren dieser Lösung empfiehlt sich eine mit reinem, grob zerstossenem Candis ausgefüllte Flasche; es ist jedoch nicht anzurathen, grössere Mengen derselben in Vorrath darzustellen. Die Salzsäurelösung ist der Essigsäurelösung deshalb vorzuziehen, weil sie die Salze der Melasse vollständig auflöst und reinen Zucker zurück lässt; dieser kann zwar mit unlöslichen Substanzen (Sand etc.) verunreinigt sein,

---

1) C. Scheibler, Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1874 p. 214 und 221; Zeitschrift für Zuckerindustrie 1874 p. 177; Polyt. Centralbl. 1874 p. 863.
2) Vergl. Jahresbericht 1871 p. 608.

aber diese Substanzen sind auf die aräometrische Bestimmung ohne Einfluss. (G. Lotmann, Chemiker in Amsterdam, wendet als Ersatz der Alkohol-Essigsäurelösung eine Alkohol-Essig-Schwefelsäurelösung an, welche den Rohzucker völlig weiss wäscht.) Bei der Ausführung der Analyse wäscht man eine bestimmte Menge des Rohzuckers (13,024 Grm.) in einem 50 Kubikcentim. Kölbchen unter Verwendung von fünf bis sechs Aufgüssen der salzsauren Alkohollösung in bekannter Weise aus, entfernt den dem gereinigten Zucker zuletzt anhaftenden absoluten Alkohol dadurch, dass man das Kölbchen der Wärme eines Wasserbades aussetzt und durch die Filterröhre langsam Luft einbläst, lässt dann das Kölbchen erkalten, löst seinen Inhalt in Wasser auf und stellt zur Marke im Halse des Kölbchens ein. Die Lösung, welche in der Regel durch suspendirte Beimengungen getrübt ist, kann unmittelbar zur Bestimmung des specifischen Gewichtes verwendet werden. Aus dem gefundenen specifischen Gewicht wird der procentische Zuckergehalt des Rohzuckers oder dessen Rendement mittelst besonderer Tabellen gefunden. Die Genauigkeit dieser Methode ergiebt sich aus einer Reihe von Belegsresultaten, indem die Differenz zwischen den Raffinationswerthen, bestimmt aus dem specifischen Gewicht und aus der Polarisation, im Mittel blos mit 0,18 (Maximum 0,28, Minimum 0,3) sich beziffert. Bei zahlreichen Rohprodukten werden natürlich diese Differenzen grösser; sie sollen aber nach Scheibler nie 0,4 bis 0,5 übersteigen.

C. Scheibler[1]) beschrieb eine neue, sehr vereinfachte Methode der Bestimmung des theoretischen Rendements der Rohzucker. Zur Ausführung dieser Methode bedarf es nur zweier Kochfläschchen. Das eine derselben fasst ungefähr 50 Kubikcentim., hat einen flachen Boden und einen oben etwas erweiterten Hals. Der Stöpsel desselben ist doppelt durchbohrt und hat an der Seite einen Schlitz zum Eintritt der freien Luft. Durch die eine Durchbohrung geht ein gerades, enges Glasrohr, das an seinem unteren Ende um soviel erweitert ist, dass es eben noch durch den Hals des Kölbchens eingeführt werden kann. Diese Erweiterung wird mit einer Filzscheibe ausgefüllt, die etwas weiter ist, als die innere Weite der Röhre beträgt, damit sie fest darin sitzt. Man schiebt das Rohr soweit hinunter, dass die untere Fläche der Filzscheibe den Boden des Fläschchens leicht berührt. Die zweite Durchbohrung des Stöpsels trägt ein kurzes Glasrohr, welches durch einen Kautschukschlauch verlängert ist. Durch dieses führt man die gleich zu erwähnenden Waschflüssigkeiten ein. — Das zweite Glaskölbchen. etwa 100 Kubikcentim. fassend, ist ebenfalls mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen. Beide Durchbohrungen tragen kurze Glasröhren, von denen die eine durch einen Kautschuckschlauch mit dem geraden Filtrirrohre des ersten Kölbchens und die zweite mit einem kurzen durch einen Quetschhahn verschlossenen Kautschukrohrstück verbunden ist. Während das erste

1) C. Scheibler, Zeitschrift für Zuckerindustrie 1873 p. 457; Dingl. Journ. CCXI p. 277; Polyt. Centralbl. 1874 p. 63; Chem. Centralbl. 1874 p. 138; Chemic. News 1874 XXX Nr. 768 p. 82; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 10 p. 475.

Kölbchen sammt Zubehör die Function des eigentlichen Auswaschapparates hat, dient der zweite Kolben als Saugapparat. Die Bestimmung des Rendements erfolgt nämlich auf eine sehr einfache Weise durch successives Auswaschen des im ersten Kolben direct abgewogenen Rohzuckers mit den von Scheibler[1]) in einer früheren Abhandlung angegebenen Waschflüssigkeiten, welche der Reihe nach direct aus den Standgefässen durch das erwähnte kurze Glasrohr in das erste Kölbchen eingeführt werden. Nachdem dieselben auf den Zucker eingewirkt haben, wird durch Saugen am zweiten Fläschchen und nachheriges Schliessen des Quetschhahnes in jenem eine Luftverdünnung hervorgebracht und dadurch das Uebersteigen der Waschflüssigkeit durch das Filzfilter nach dem Saugfläschchen bewirkt. Der ausgewaschene Zucker wird zuletzt unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln direct im ersten Fläschchen aufgelöst, verdünnt, geklärt etc.

C. Scheibler zu Berlin hat bei den Versuchen, das von ihm erfundene Verfahren der Ermittelung des Raffinationswerthes von Rohzuckern hinsichtlich der Apparate zu vereinfachen, schliesslich eine Auswaschröhre mit Filz-Einlage angewendet, wie oben näher angegeben ist. R. Frühling und J. Schulz[2]) (in Braunschweig) benutzen, hierdurch aufmerksam gemacht, in ihrem Laboratorium mit bestem Erfolge ähnlich construirte Filzfilter zu verschiedenen Operationen, namentlich zur Auslaugung von Rübenbrei und ähnlichen Stoffen bei Bestimmung der Zellsubstanz, zum Abziehen von Mutterlaugen aus Krystallisationsgefässen, zum Auswaschen grösserer, schlecht durch Papier filtrirender Niederschläge und zum Filtriren stark saurer oder alkalischer Flüssigkeiten, welche man anderenfalls durch Absitzenlassen klären müsste. Zur Herstellung eines Filzfilters bedarf man einer Glasröhre (von beliebiger Länge), welche an dem einen Ende erweitert ist, d. h. in einen glockenförmigen Ansatz von 1,5 bis 2 Centim. Weite ausläuft. Eine solche Röhre stellt man sich leicht aus einer abgesprengten Pipette her. Aus dichtem, weichem, weissem Filz von 1,0 bis 1,5 Centim. Stärke, wie ihn die Pianoforte-Fabrikanten gebrauchen, schneidet man dazu ein rundes Stück, welches etwas grösser an Durchmesser als der Ansatz ist. Mit diesem Filzstück wird der Ansatz verschlossen, indem man es in die Mündung desselben so einklemmt, dass es aus der Mündung hervorragt und wulstartig über den Rand derselben vorsteht. Wenn man das Filzfilter benutzen will, so senkt man es in die z. B. in einem Becherglase enthaltene Masse, aus welcher eine Flüssigkeit abgezogen werden soll, und setzt das aus derselben hervorstehende dünne Ende der Röhre durch ein Kautschukrohr mit einer Flasche, welche die Flüssigkeit aufnehmen soll, und diese mit einem Aspirator in Verbindung. Die Flasche ist nämlich mit einem Kork versehen, in welchem zwei Glasröhren stecken; die eine derselben wird mit der Filterröhre, die andere mit dem Aspirator verbunden. Sobald man diesen in Thätigkeit gesetzt hat, wird die Flüssigkeit aus dem Becherglase mit grösster Reinlichkeit, Schnelligkeit und

1) Jahresbericht 1872 p. 513.

2) R. Frühling und J. Schulz, Zeitschrift für analyt. Chemie 1874 p. 146; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1432.

bei vielen Substanzen ohne jeden Verlust in die Flasche abgesaugt und filtrirt, so dass ein fast trockener Rückstand bleibt. Man übergiesst denselben mit neuen Mengen Waschwasser, Lösungsmittel etc. und wiederholt die Operation beliebig oft, ohne irgend einen Wechsel der Gefässe.

A. Heintz[1]) beleuchtete kritisch die Zuckerbestimmungsmethoden der Rüben.

Leop. Weiss[2]) lieferte Beiträge zur quantitativen Bestimmung des Zuckers auf optischem Wege. Er gelangte zu folgenden Resultaten: Die Drehungswinkel für gelbes Natronlicht und für Teinte de passage verhalten sich wie 100 zu 104,9. Um die Werthe, welche man beim Ablesen mit rothem Glase erhält, auf solche für Natronlicht zu reduciren, kann man sich keines ein für allemal feststehenden Reduktionsfactors bedienen, da verschiedene Gläser verschiedene Werthe geben können. Für das vom Verf. angewendete rothe Glas war das Verhältniss 25,5 : 30. Für das spec. Drehungsvermögen des Rohrzuckers findet Verf. 66,064°. Dieser Werth liegt zwischen dem von Clerget angegebenen und dem der aus Pouillet, Schlösing, Barreswil und Duboscq zusammengesetzten Commission. Weiler[3]) beschreibt ein Instrument zum Messen der Beobachtungsröhren der Polarisationsapparate.

P. Casamajor[4]) (in Brooklyn) ermittelte den Grad der Expansion der Zuckerlösungen in der Wärme und kam dabei zu Resultaten, die mit den früher von Ventzke, Balling u. A. erhaltenen, nicht völlig übereinstimmen. Fr. Mohr[5]) beschreibt ein Verfahren der Bestimmung des Traubenzuckers. Er wendet die Fehling'sche Flüssigkeit an, aber anstatt die blaue Färbung, welche das Ende der Reaktion anzeigt, zu beobachten, berechnet er die Menge des Zuckers aus dem Quantum des gefällten Kupferoxyduls. Zu dem Ende reoxydirt er dasselbe mit Ferrisulfat; die Menge des entstandenen Ferrosulfates wird durch Chamäleon bestimmt. G. Krause[6]) bespricht die Bestimmung des Traubenzuckers in der Zuckerrübe. J. Macagno[7]) beschreibt eine neue Methode zur volumetrischen Bestimmung des Traubenzuckers. Dieselbe beruht darauf, dass aus einer Quecksilberchloridlösung von bekanntem Gehalte durch schwaches Erwärmen mit Traubenzucker in neutraler oder schwach saurer Lösung ein entsprechender Theil des Quecksilber-

---

1) A. Heintz, Zeitschrift für Zuckerindustrie 1874 p. 433; Dingl. Journ. CCXIV p. 317.

2) Leop. Weiss, Wien. Anzeigen 1874 p. 93; Chem. Centralbl. 1874 p. 395.

3) Weiler, Zeitschrift für Zuckerindustrie 1874 p. 194; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1101.

4) P. Casamajor, American Chemist 1874 IV Nr. 12 p. 447.

5) Fr. Mohr, Zeitschrift für analyt. Chemie XII p. 296; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 22 p. 499.

6) G. Krause, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 10 p. 420; Chemic. News 1874 XXX Nr. 768 p. 82.

7) J. Macagno, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 359; Chem. Centralbl. 1874 p. 314.

chlorids zu Calomel [1]) reducirt und abgeschieden wird, während man in der rückständigen Lösung das noch vorhandene Quecksilberchlorid durch Jodkalium titriren kann.

d) *Knochenkohle.*

A. Heintz [2]) bestimmte den Porositätsquotienten der Knochenkohle. Der in Vorschlag gebrachten Methode, die Fläche der Kohle zu berechnen und aus ihr, sowie der Grösse der einzelnen Porenräume, die capillare Wirkungsfähigkeit einer Knochenkohle quantitativ zu bestimmen, darf man wohl eine grosse Genauigkeit nicht beimessen; wenigstens haben die Vorschläge bisher zu keinem befriedigenden und durch die Praxis bestätigten Resultat geführt. Dagegen die Summe aller Porenräume, sowohl der in den Körnern wie der zwischen den Körnern, ist leicht festzustellen in dem sog. Porositätsquotienten. Das „scheinbare specifische Gewicht" der Knochenkohle ist bekanntlich das absolute Gewicht — abzüglich der hygroskopischen Feuchtigkeit — einer Volumeinheit dividirt durch das des gleichen Volum Wasser. Um relativ taugliche, unter einander vergleichbare Zahlen zu erhalten, bediene man sich für die verschiedenen Wägungen von Knochenkohle stets eines gleichgeformten Messgefässes, also nicht etwa das eine Mal eines Würfels, das andere Mal einer Flasche mit engem Hals; auch schütte man die Knochenkohle in möglichst gleichartiger Weise ein. Dividirt man nun das „scheinbare specifische Gewicht" durch das wirkliche specifische Gewicht, so erhält man den „Porositätsquotient". So fand der Verf. bei einer Reihe verschiedener gewöhnlicher Betriebskohlen für das scheinbare specifische Gewicht 1,012—1,038, als Porositätsquotienten durchschnittlich 0,355, d. h. in 100 Volumeinheiten sind 35,5 von fester Substanz, also 64,5 luft-erfüllt, oder im Liter Knochenkohle sind 645 Kubikcentim. Poren. Eine ausrangirte, schlechte Knochenkohle hatte

scheinbares specifisches Gewicht	1,240	Porositätsquotient	0,411
wirkliches „ „	3,02		

Fünf Handelssorten (1—3 aus Magdeburg, Patent K.; 4 und 5 aus Memel) hatten

	I.	II.	III.	IV.	V.	
scheinbares specifisches Gewicht	0,934	0,941	0,958	0,810	0,747;	
Poren im Liter	675,	674,	651,	708,	736	Kubikcentim.

Die letzte Sorte enthielt viel bröckliche, schwammige Glanzkohle. Gleichzeitig verwahrt sich der Verf. dagegen, als wollte er diesen Porositätsquotienten für einfach proportional mit der Güte der Knochenkohle betrachten. Jedoch

---

1) K. Knapp (Jahresbericht 1870 p. 410) bestimmte bekanntlich den Traubenzucker mittelst Cyanquecksilber.

2) A. Heintz, Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 1874 p. 431; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1115.

in Verbindung mit den übrigen Merkmalen mag auch diese Zahl zur Charakteristik der Knochenkohle zuweilen nicht ohne Nutzen sein.

Um eine einheitliche Numerirung der Spodiumsorten herbeizuführen, sowie verschiedene beim Spodiumhandel sich geltend machende Unzukömmlichkeiten abzustellen, hat eine kürzlich unter dem Vorsitz von O. Kohlrausch[1]) in Wien abgehaltene Versammlung von Spodiumfabrikanten folgende Resolutionen gefasst. 1) Die bisherigen Benennungen der Spodiumsorten, welche auch im Auslande gäng und gäbe sind, sollen vorläufig aus Opportunitäts-Rücksichten beibehalten werden; es bleibt einer späteren Zeit überlassen, anstatt dieser unpraktischen Bezeichnungen correctere einzuführen. 2) Es sei wünschenswerth, dass alle Spodiumfabriken sich gleichartiger Siebe, sowie auch derselben Nomenclatur für die verschiedenen Körnungen bedienen. 3) Zur Bestimmung der Körnungsgrösse soll eine fixirte Anzahl Drähte auf den Quadratzoll Siebfläche, sowie eine bestimmte Grösse der von den Drähten eingeschlossenen Maschen (weil die Dicke des Drahtes von Einfluss ist) maassgebend sein. 4) Das verkäufliche Spodium ist in sechs Sorten einzutheilen, und die Numerirung dieser sechs Körnungen ist folgende: Nr. I, Nr. II, Nr. III-grob, Nr. III-mittel, Nr. III-fein, Nr. IV (Gries). Als Nr. I gilt Spodium, welches durch ein Sieb fällt, das einen Draht auf den Quadratzoll hat, aber kein Sieb mehr passirt, welches 1,25 Drähte auf den Quadratzoll zählt. (Sieb mit einem Draht per Quadratzoll = 23 Millim. Maschenweite, Sieb mit 1,25 Drähten per Quadratzoll = 18,5 Millim. Maschenweite.) Nr. II muss ein Sieb passiren, welches 1,25 Drähte zählt, aber auf dem Siebe bleiben bei zwei Drähten per Quadratzoll = 10,5 Millim. Maschenweite. Nr. III-grob muss ein Sieb passiren, welches 2 Drähte zählt, aber auf dem Siebe bleiben bei 4 Drähten per Quadratzoll = 5 Millim. Maschenweite. Nr. III-mittel muss ein Sieb passiren, welches 4 Drähte zählt, aber auf dem Siebe bleiben bei 7 Drähten per Quadratzoll = 3 Millim. Maschenweite. Nr. III-fein muss ein Sieb passiren, welches 7 Drähte zählt, aber auf dem Siebe bleiben bei 18 Drähten per Quadratzoll = 1 Millim. Maschenweite. Nr. IV (Gries) muss ein Sieb passiren, welches 18 Drähte zählt, aber auf dem Siebe bleiben bei 38 Drähten per Quadratzoll = 0,5 Millim. Maschenweite. Spodium, welches auf einem Siebe mit einem Drahte per Quadratzoll liegen bleibt, gilt als Schrot, solches, welches durch ein Sieb mit 38 Drähten per Quadratzoll fällt, als Staub. 5) Mustersiebe von der bestimmten Grösse sollen bei dem Vereine für Rübenzucker-Industrie in der österr.-ungar. Monarchie deponirt werden, damit man bei eventuellen streitigen Fällen darüber entscheiden könne, zu welcher Körnung ein Spodium rangirt. 6) Wenn bei einem Kaufschluss kein besonderer Feuchtigkeitsgrad bedungen ist, so hat 8 Proc. Wassergehalt als Normalgehalt zu gelten; ein Mehrgehalt an Wasser ist von dem Verkäufer zu vergüten.

Maxwelle-Lyte[2]) liess sich auf die Darstellung von

---

1) O. Kohlrausch, Dingl. Journ. CCXIII p. 88; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1117.

2) Maxwelle-Lyte, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 4 et 5 p. 236.

Spodiumsurrogat ein Brevet (in Frankreich) ertheilen. Er mengt mineralische Phosphate mit Torf, Sägespänen, Theer etc., oder mit thierischen Stoffen wie Blut, Faeces etc. und glüht das Gemenge, worauf man es pulvert. A. Gawalovski[1]) stellte künstliche Thierkohle durch Glühen von Bimsstein mit Ochsenblute dar. Melsens[2]) stellte Versuche an über die Darstellung künstlicher entfärbender Kohle. Das einzige Mittel, durch welches man künstlich eine Kohle darstellen kann, welche in Bezug auf ihr Entfärbungsvermögen der Knochenkohle sich nähert, besteht nach dem Verf. darin, dass man holzige Stoffe mit einer Lösung von phosphorsaurem Kalk in Salzsäure imprägnirt und nachher verkohlt. Die Schwierigkeit dabei liegt darin, eine Kohle zu erhalten, welche hinreichend dicht und genügend reich an Phosphat und zugleich von fremden Salzen befreit ist; denn man muss, wenn man, wie der Verf. gethan hat, als Material zur Beschaffung des Kalkphosphates wenig reiche Koprolithen anwendet, die erhaltene Kohle mit vielem Wasser waschen, um das Chlorcalcium daraus zu entfernen.

Beiträge zur Analyse von Thierkohle lieferte G. Combe Stewart[3]).

E. F. Anthon[4]) (in Prag) stellte Versuche an über die Absorption des Gypses durch Knochenkohle. Nach der gewöhnlichen Annahme findet eine Aufnahme des Gypses durch die Kohle statt und ist geradezu „*das Vergypsen des Spodiums*“ ein technischer Ausdruck geworden. Dass diese Annahme im Allgemeinen wohl begründet ist, beweist nicht nur die vergleichende Analyse einer Knochenkohle vor und nach ihrem Gebrauch sondern auch der Umstand, dass man sich genöthigt sah, in den Zuckerfabriken nach Mitteln zu suchen, um die Knochenkohle bei ihrer Wiederbelebung auch zu entgypsen. Ob aber diese Wirkung auf einer wirklichen und vollständigen Absorption und lediglich auf dieser beruhe (verstehe man darunter nun ein förmliches, durch Waschen mit *reinem* Wasser nicht mehr *aufhebbares* Binden und Festhalten, oder eine blosse durch Adhäsion bedingte und durch Waschen mit reinem Wasser wieder aufhebbare Verdichtung auf der Fläche und in den Poren der Knochenkohle), war bis jetzt nicht entschieden. Ehe Verf. die wesentlichsten zur Aufhellung dieser Frage angestellten Versuche mittheilt, sei hervorgehoben, dass frische Knochenkohle beim Auswaschen mit destillirtem Wasser unter anderen stets an dieses auch ein schwefelsaures Salz abgab, welches aber kein Gyps sein konnte, da neben der Schwefelsäure keine Kalkerde (oder doch nur Spuren davon) im Filtrat vorhanden war und sich die Basis dieses Salzes als Ammoniak zu erkennen gab. Ausser diesem schwefelsauren Ammoniak und anderen schon früher in der frischen Knochenkohle nachgewiesenen Salzen (Kochsalz, kohlensaures

1) A. Gawalovski, Dingl. Journ. CCXIV p. 258.

2) Melsens, Compt. rend. LXXIX p. 375; Chemic. News 1874 XXX Nr. 775 p. 165; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 10 p. 470; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1540; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1306.

3) G. Combe Stewart, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 754 p. 199.

4) E. F. Anthon, Dingl. Journ. CCXIII p. 159; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1243; Monit. scientif. 1874 p. 1066.

und phosphorsaures Natron) musste aber noch ein anderes Salz vorhanden sein, dessen Säure mit Baryt eine in Wasser unlösliche, in Salzsäure dagegen lösliche Verbindung eingeht, deren Natur der Verf. jedoch noch nicht zu ermitteln vermochte, welche aber weder Kohlensäure noch Phosphorsäure war.

Um das Auswaschen der frischen Knochenkohle derart zu vollenden, dass jede Reaktion auf Schwefelsäure und auf die andere nicht näher bestimmte Säure, von welcher noch deutlich nachweisbare Mengen ins Filtrat mit übergehen, wenn schon alle Reaktion auf Schwefelsäure aufgehört hat, sind selbst bei sorgfältigster Arbeit grosse Mengen destillirten Wassers nöthig (das 30 — 35fache vom Gewicht der Knochenkohle), ohne dass die Auswaschung nun *eine ganz vollständige* ist, denn das Filtrat reagirt auch weit über die bemerkten Reaktionen hinaus noch immer. Am schnellsten wird der Knochenkohle das schwefelsaure Salz, schwieriger das fragliche, nicht näher bestimmte Salz und am schwersten das Ammoniak entzogen. Durch einige Vorversuche überzeugte Verf. sich, dass frische Knochenkohle, welche ausschliesslich oder erst nach ihrer Ansäuerung mit reiner Salzsäure mit destillirtem Wasser ausgewaschen worden, so wenig bei gewöhnlicher Temperatur als bei 100° C. im Stande ist, in einer selbst stark verdünnten Gypslösung (1 Gyps in 4400 Wasser) die Reaktion auf Schwefelsäure ganz aufzuheben, auch wenn fein pulverisirte Knochenkohle dem Gyps gegenüber in grossem Ueberschuss (1200 gegen 1) zur Wirkung gelangt und beide lange Zeit (24 Stunden) mit einander in Berührung bleiben. Ueber 200 Gewichtstheile fein pulverisirte Knochenkohle (Sieb Nr. 80), welche bis zum Aufhören jeder Reaktion durch Chlorbarium ausgesüsst worden war, filtrirte ich sehr langsam so lange von einer concentrirten Gypslösung, bis 760 Gewichtstheile Filtrat abgelaufen waren. Dieses Filtrat gab mit Chlorbarium einen Niederschlag von 1,21 Th. schwefelsauren Baryt, während eine gleiche Menge der angewendeten (aber mit Knochenkohle nicht in Berührung gebrachten) Gypslösung 2,40 Th. schwefelsauren Baryt gab. Schon glaubte Verf., dieses Resultat so auslegen zu dürfen, dass bei diesem Versuch die Hälfte des Gypses aus seiner Lösung absorbirt worden sei, als er zu seiner Ueberraschung bemerkte, dass im Filtrat neben der Schwefelsäure nur Spuren von Kalkerde vorhanden und somit auch fast aller Gyps aus der filtrirten Lösung verschwunden war. Die an die Stelle der Kalkerde getretene Basis gab sich als Ammoniak zu erkennen. Nach diesem Resultate war es also klar, dass hier eine Zersetzung des Gypses stattgefunden haben musste, und von einer einfachen Absorption desselben durch die Knochenkohle keine Rede sein konnte. Um über dieses unerwartete Verhalten weiteren Aufschluss zu erhalten, wurde folgender Versuch durchgeführt.

500 Gran [1]) fein pulverisirte frische Knochenkohle (Sieb Nr. 80), über welche behufs des Aussüssens 5 Tage lang ohne Unterbrechung langsam destillirtes Wasser filtrirt worden war, ohne dass Verf. dadurch aber jene Grenze erreicht hatte, wo alle alkalische Reaktion des Filtrates verschwunden, setzte er nun der Wirkung von concentrirter Gypslösung aus, indem er diese

1) 1 Gramm = 13,714 Gran.

ganz langsam über die eine verhältnissmässig hohe Säule bildende Knochenkohle niedergehen liess. Das erste Filtrat (60 Kubikcentim.) reagirte stark auf Schwefelsäure; dagegen sehr schwach auf Kalkerde. Die Reaktion auf Schwefelsäure verstärkte sich allmälig; auch die Kalkerde nahm nach und nach zu, so dass, nachdem binnen 9 Tagen 500 Kubikcentim. Gypslösung durchfiltrirt waren, das Filtrat sich als ganz unveränderte concentrirte Gypslösung zu erkennen gab. Alle Filtrate reagirten — obgleich allmälig abnehmend — alkalisch, und stand die Abnahme dieser Reaktion im Verhältniss zur Zunahme der Menge der in's Filtrat übergehenden Kalkerde; Verf. glaubte sich daher nicht zu täuschen, wenn er annahm, dass dabei die Erschöpfung der Knochenkohle mit dem gänzlichen Aufhören der alkalischen Reaktion zusammenfällt. Um ein Bild, sowohl über die anfängliche, als über die spätere Wirkung der Knochenkohle zu erhalten, wurden die Filtrate getrennt gesammelt und geprüft.

Das erste Filtrat von 200 Kubikcentim. enthielt

Schwefelsäure .	1,16	Gramm.
Kalk	0,02	„

Das zweite (resp. letzte) Filtrat dagegen in 300 Kubikcentim.

Schwefelsäure .	3,08	Gramm.
Kalk	1,34	„

In beiden Filtraten — ganz besonders aber im ersten — war also die Schwefelsäure dem Kalke gegenüber im grossen Ueberschuss vorhanden, so dass vorzugsweise in Folge der anfänglichen Wirkung der Knochenkohle ein grosser Theil des Gypses nicht als solcher absorbirt sein konnte, sondern zersetzt sein musste. Im Filtrat von 500 Kubikcentim., welches somit

Schwefelsäure . . .	4,24	Grm. und
Kalk	1,36	„

enthielt, waren vor der Filtration enthalten im Ganzen an Gyps 16,30 Grm.
die im Filtrate nachgewiesene Schwefelsäure repräs. aber nur 9,11 „
und waren somit verschwunden an Gyps . . . . 7,19 Grm.
welche als von der Knochenkohle unverändert absorbirt angesehen werden müssen.

Weiter entspricht die im Gesammtfiltrat nachgewiesene Schwefelsäuremenge an Gyps . . . . 9,11 Grm.
die darin vorhandene Kalkerde aber nur . . . . 4,18 „
und waren somit zersetzt an Gyps . . . . 4,93 Grm.

Danach waren von den, in der durchfiltrirten Gypslösung enthalten gewesenen 16,30 Grm. krystallisirten Gyps

wirklich absorbirt	7,19	Grm.
chemisch zersetzt	4,93	„
unzersetzt durchfiltrirt . . .	4,18	„

und ist sonach die Wirkung der Knochenkohle auf den Gyps eine doppelte, indem sie theils auf wirklicher Absorption, theils auf chemischer Zersetzung beruht. Die für zersetzt angeführte Zahl von 4,93 gilt jedoch nur für

lange ausgesüsste Knochenkohle; für nicht ausgewaschene Knochenkohle ist sie jedenfalls zu gering. Die Absorption des Gypses ist der Art, dass durch Auswaschen der Gyps wieder entfernt werden kann. Demnach ist die Knochenkohle nicht geeignet, den Gyps aus seiner wässerigen Lösung vollständig zu beseitigen.

Literatur.

1) Ferd. Jicinsky, Das Saftgewinnungsverfahren der Diffusion. Mit zahlreichen Holzschnitten, Tabellen und einem Atlas von 14 Tafeln. Leipzig 1874. Baumgärtner.

2) K. Stammer, Lehrbuch der Zuckerfabrikation. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen und lithographirten Tafeln. Braunschweig 1874. Fr. Vieweg und Sohn.

3) K. Stammer, Jahresbericht über die Untersuchungen und Fortschritte auf dem Gesammtgebiete der Zuckerfabrikation. Jahrgang XIII. 1873. Mit 41 in den Text gedruckten Holzstichen. Braunschweig 1874. Fr. Vieweg und Sohn.

4) E. Lefroy Cull, The Whole History and Mystery of Beet-Root and Beet-Root Sugar. Toronto 1874.

Die Gährungsgewerbe.

A. *Die Gährung im Allgemeinen.*

Die im vorigen Jahre bereits kurz erwähnten Arbeiten O. Brefeld's über die Alkoholgährung[1]), sind nun bis zu einem gewissen Abschlusse gediehen. Sind auch noch zahlreiche dunkle Punkte aufzuhellen, ehe von einer klaren Einsicht in das Wesen der Gährung gesprochen werden kann, so muss man doch jetzt schon die Arbeiten Brefeld's für die Gährungsgewerbe als grosser Beachtung werth bezeichnen. Es mag daher gerechtfertigt sein, wenn wir die von ihm veröffentlichten Abhandlungen[2]) im ausführlichen Auszuge dem Jahresberichte einverleiben. Wenn man frische zuckerreiche Säfte von Pflanzen, namentlich von ausgepressten süssen Früchten, z. B. von Weinbeeren, sich selbst überlässt, so gehen bald eigenthümliche Veränderungen in ihnen vor sich. Es tritt nach einigen oder mehreren Tagen eine Entwickelung von Gas auf. Vom Boden der Flüssigkeit steigen Bläschen auf, die allmählich grösser werden und sogar ein starkes Auf-

---

1) Jahresbericht 1873 p. 602.

2) O. Brefeld, Landwirthschaftl. Jahrbücher 1874 III Heft 1 p. 1—44; Verhandlungen der phys. med. Gesellschaft in Würzburg 1874 VII p. 163; VIII p. 44 und 96; (in kurzem Auszuge Bayer. Bierbrauer 1874 Nr. 5 p. 73; Chemic. News 1874 XXIX Nr. 759 p. 264).

schäumen der Flüssigkeit veranlassen können. Die Gasentwickelung dauert geraume Zeit fort, und lässt erst langsam nach; mit ihrem Ende beginnt sofort ein Abklären der Flüssigkeit, aus welcher sich ein schlammiger Niederschlag zu Boden senkt. — Durch diesen im Innern der Flüssigkeit spontan auftretenden Process der Entmischung erleidet sie namhafte Veränderungen. Sie verliert an Süssigkeit, gewinnt aber dafür einen eigenthümlichen Wohlgeschmack und namentlich eine grössere Haltbarkeit (z. B. Wein). Mit diesen Vorzügen verbindet sie zugleich eine belebende und erfrischende Wirkung auf den menschlichen Körper. Diese Wirkung rührt von einem Stoffe her, welcher vorher nicht in dem frischen Safte enthalten war, welcher sich durch den Process der Entmischung, der „Vergährung", gebildet hat. Dieser Stoff, der „Alkohol", kann durch Destillation aus dem gegohrenen Safte gewonnen werden, er ist es wesentlich, dem die Flüssigkeit ihre grössere Haltbarkeit verdankt. — Die grossen Vortheile solcher durch Gährung veränderter Fruchtsäfte sind von den Menschen schon in den frühesten Zeiten erkannt worden. Die Kenntniss des Weines und seine Bereitung reicht über historische Zeiten hinaus. Mögen es nun zunächst ökonomische wirthschaftliche Motive gewesen sein, die Vortheile frischer, an bestimmte Jahreszeiten gebundener und nur kurze Zeit haltbarer Früchte in den ausgegohrenen Säften auf lange Dauer auszudehnen, oder waren es am Ende nur die Vorzüge des Geschmackes, die Annehmlichkeit der Wirkung, welche gegohrene Getränke vor den Früchten, aus welchen sie bereitet werden, besitzen, das mag dahingestellt sein, — genug, sie sind im Laufe der Zeiten ein mehr und mehr wachsendes Bedürfniss der menschlichen Gesellschaft geworden, sie bilden seit lange einen wichtigen und mächtigen, noch stets im Wachsen begriffenen Zweig der Industrie und des Handels. An die einfache und leichte Darstellung des Weines, der nur in südlichen, wärmeren Ländern gedeiht, schliesst sich mit fortschreitender Kultur die komplicirte Darstellung des Bieres und des Branntweines. Sie werden in nördlicheren, kälteren Gegenden im Mangel geeigneter zuckerreicher Früchte aus stärkemehlhaltigen Substanzen (Cerealien, Kartoffeln) gewonnen. Hier bedarf es eines besonderen Processes, die Stärke der Samen, welche als solche nicht vergähren kann, vorher in löslichen vergährbaren Zucker umzuwandeln. Während für die Bereitung des Branntweines eine möglichst vollständige Vergährung der zuckerhaltigen Flüssigkeit, aus welcher man durch Destillation den Branntwein trennt, das Ziel der Technik ist, bezweckt man beim Bier hingegen eine begrenzte Gährung, die nur bis zur Abklärung der Flüssigkeit reicht. Beide Formen der Gährung unterscheiden sich noch dadurch von der des Weines, dass hier die Gährung im herausgepressten Safte der Traube spontan auftritt, dort aber künstlich hervorgerufen wird. Welche Bedeutung in industrieller und wirthschaftlicher Beziehung das Bier und der Branntwein gewonnen haben, bedarf hier keines Wortes.

Bis zum Aufblühen der Naturwissenschaften am Ende des 18. Jahrhunderts war es allein die Erfahrung, rohe Empirie, welche, ähnlich wie in der Landwirthschaft, die Kunst der Darstellung gegohrener Getränke förderte; von dem Vorgange der Gährung selbst und seinen Einzelheiten verstand man

so viel wie gar Nichts. Dann allmälig wurde die Aufmerksamkeit der Naturforscher auf den merkwürdigen Process hingelenkt und eine grosse Menge ausgezeichneter Männer, wie Gay-Lussac, Cagniard de Latour, Schwann, Turpin, Meyen, Ehrenberg, Berzelius, Mitscherlich, Traube, v. Liebig und L. Pasteur, waren bemüht, den geheimnissvollen Vorgang zu enträthseln. Gay-Lussac wies zuerst 1810 nach, dass der Zucker das Material für den Process der Vergährung abgebe, indem er durch Analyse beobachtete, dass er geradezu in 51,34 Theile Alkohol, welcher in der Flüssigkeit bleibe, und 48,66 Theile Kohlensäure, welche als Gas unter Schäumen entweiche, durch die Vergährung zerfalle. Gay-Lussac erkannte auch schon ganz richtig, dass zum Beginn der Gährung Sauerstoff nothwendig, zu ihrer Fortsetzung jedoch nicht mehr erforderlich sei. Die Botaniker Persoon und Desmazières, Meyen und Kützing untersuchten das erwähnte schlammige Sediment, welches sich in gegohrenen Flüssigkeiten absetzt, und von welchem man schon lange festgestellt hatte, dass es als Gährungserreger, als „Ferment" in frischen Säften wirke. Man fand, dass eine grosse Menge lebender kleiner einzelliger Organismen darin enthalten seien, welche zuerst von (Desmazières) für Infusorien gehalten, später als Pilze angesehen wurden und die Namen Mycoderma (Persoon) und Saccharomyces (Meyen) erhielten, während sie Kützing als Cryptococcus zu den Algen stellte. Erst Cagniard de Latour und Schwann forschten mit klarer Fragestellung nach der Ursache der Gährung oder mit anderen Worten nach den Beziehungen, den der im Ferment vorkommende kleine Organismus, die Hefe, zur Gährung habe. Beide Forscher waren unabhängig von einander und fast zur selben Zeit, in den Jahren 1836 und 1837, thätig. Cagniard beobachtete, dass der von Persoon und Meyen gesehene Organismus sich durch Sprossung vermehre und sprach die Vermuthung aus, dass die Gährung, die Bildung von Kohlensäure und Alkohol aus dem Zucker, im ursächlichen Zusammenhange mit dem Vegetationsprocesse der Hefe stehe. — Schwann ging einen Schritt weiter als Cagniard, er blieb bei der Vermuthung nicht stehen, sondern machte sie zur Thatsache, indem er direct bewies, dass die Gährung von der Gegenwart der Hefe abhängig sei. Er tödtete die Hefekeime, welche in jeder gährungsfähigen Flüssigkeit durch ihre grosse Verbreitung unvermeidlich vorhanden sind; er kochte die Flüssigkeit und nun trat keine Gährung ein, wenn sie vor dem Zutritt neuer Hefekeime durch guten Verschluss geschützt wurde. Auch über die Herkunft der Hefe, welche in gährungsfähiger Flüssigkeit vorkommt, dehnte Schwann seine Untersuchungen aus. Er vermuthete, dass sie sich bei ihrer Kleinheit durch die Luft verbreite und machte daraufhin vergleichende Versuche mit gährungsfähigen, ausgekochten Flüssigkeiten, zu welchen er in dem einen Falle gewöhnliche Luft zutreten liess, in dem anderen Falle aber diese erst nach starkem Erhitzen einleitete. Als nun nur in dem ersten Versuche Gährung eintrat, war ein thatsächlicher Beweis gegeben, dass wirklich die Gährung erregenden Hefekeime der Luft entstammten. Auch Cagniard hat ähnliche Versuche gemacht und gleiche Resultate bekommen. Mit diesen Untersuchungen Schwann's und Cag-

niard's war die Grundlage für eine weitere Erklärung des Vorganges der Gährung gegeben, die nun vorzugsweise von Chemikern ausging.

Zuerst beschäftigte sich Berzelius 1843 mit der Frage, wie die Gährung in zuckerhaltiger Flüssigkeit durch Hefe bewirkt werde. Als ihm jegliche Erklärung unmöglich wurde, schied er von der Frage, indem er die Wissenschaft um einen Ausdruck bereicherte, er sagte einfach, die Hefe wirke als „Kontactsubstanz". Als Chemiker die Beobachtungen der Botaniker übersehend, fasste er die Hefe als ein krystallinisches Pulver auf. Der vorsichtigen Beobachtung Mitscherlich's, der sich mit der gleichen Frage beschäftigte, verdanken wir vortreffliche Abbildungen der Gestalt und Vermehrung der Hefezellen. In der Frage selbst kam er nicht weiter, und als auch ihm jede Erklärung, wie die Hefe wirke, unmöglich wurde, schloss er sich dem Ausdrucke seines Lehrers an und betrachtete die Hefe als Kontactsubstanz, welche den Zucker in Alkohol und Kohlensäure spalte. Im Jahre 1843 trat J. von Liebig, mit einer Theorie der Gährung auf. Er fasste die Hefe in dem allgemeinen Sinne eines Fermentes als stickstoffhaltige, eiweissartige Substanz auf, welche wie viele andere, z. B. das Emulsin, chemische Zersetzungen zu bewirken vermöge. Als Fermente bezeichneten die Chemiker damals eine Gruppe von Stoffen eiweissartiger Natur, welche bei leichter Zersetzbarkeit in sich eine besondere Fähigkeit trugen, in anderen hochzusammengesetzten Verbindungen Spaltungen hervorzubringen; zu eben diesen Fermenten klassificirte Liebig, als Ferment der Alkoholgährung, die Hefe. Er führte nun die Gährung auf die leichte Zersetzbarkeit der eiweissartigen Substanz zurück und dachte sich den Vorgang folgender Art: Der in Zersetzung begriffene Eiweissstoff besitzt die Fähigkeit, gewissen anderen Körpern den nämlichen Zustand der Bewegung zu ertheilen, in welchem sich seine Atome befinden, durch seine Berührung also mit anderen Körpern diese zu befähigen, Verbindungen einzugehen und Zersetzungen zu erleiden. — Man kann eben nicht sagen, dass Liebig sich in seiner Theorie streng an bekannte Thatsachen hielt. Wir brauchen uns ja nur zu erinnern, dass es durch Schwann's und Cagniard de Latour's Untersuchungen ausser jedem Zweifel lag, dass die Hefe ein lebender Organismus sei; und dieser Organismus wurde nun von v. Liebig in eine Kategorie mit solchen leblosen eiweissstoffartigen Substanzen gestellt, von denen es bekannt war, dass sie andere Körper zu zersetzen vermochten. Gleichwohl fand seine Auffassung grossen allgemeinen Anklang; sie hatte den Vortheil, dass sie an analoge Vorgänge und Zersetzungen, die man Fermentwirkungen nannte, anknüpfte, Vorgänge, welche den Anschauungen der damaligen Chemie geläufig waren. — Fast zwanzig Jahre vergingen inzwischen, in welchen die Gährungsfrage so zu sagen brach liegen blieb; die Chemiker waren mit der Liebig'schen Auffassung zufrieden und die Botaniker kümmerten sich wenig darum, ob die Chemiker die Hefe als ein Ferment, als leicht zersetzbare eiweissstoffartige Verbindung, oder als lebenden Organismus betrachteten.

Im Jahre 1857 nahm Pasteur[1]) die fast vergessene Frage wieder

1) Jahresbericht 1858 p. 378; 1859 p. 412; 1872 p. 544.

auf. Seine Arbeiten beginnen zu Ende der fünfziger Jahre und reichen bis in die neueste Zeit. Es war natürlich leicht, abermals festzustellen, dass das Ferment, keine todte eiweissstoffartige Substanz, sondern ein wirklich lebender Organismus sei, und weil man inzwischen Schwann's Versuche vergessen, vielleicht auch von chemischer Seite gar nicht beachtet hatte, so war es sogar möglich, diese längst bekannte Thatsache als eine Entdeckung zum zweiten Male in Kurs zu setzen. Pasteur begründete diese Beobachtung, dass die lebende Hefe die Gährung bewirke, durch noch sicherere Beweise, als dies von Schwann geschehen. Er wies die von Schwann und Cagniard de Latour in der Luft vermutheten Hefekeime wirklich nach. Er filtrirte Luft aus den Strassen von Paris durch Schiessbaumwolle, löste diese in Alkohol und Aether auf und fand in dem Rückstande die verschiedensten Pilzkeime. Eine Reihe von weiteren neuen Untersuchungen über die Lebensthätigkeit der Gährung bewirkenden Hefezellen schloss sich bald an diese Beobachtung an. Pasteur fand, dass die Hefe für gewöhnlich wie alle lebenden Wesen Sauerstoff aus der Luft aufnehme und dafür eine gleiche Menge von Kohlensäure wieder abscheide. Er konstatirte dann weiter, dass die Gährung ohne freien Sauerstoff eintrete. Sich stützend auf diese Thatsachen begründete Pasteur eine neue Theorie der Gährung. „Bei Gegenwart von freiem Sauerstoff, so meint er, lebt die Hefe wie alle anderen Organismen, sie erregt keine Gährung. Findet die Hefe den Sauerstoff aber nicht frei vor, so nimmt sie ihn zum Zwecke ihrer Lebensthätigkeit, ihrer Entwickelung und Vermehrung aus ihr zusagenden sauerstoffreichen Verbindungen. Durch diese Entnahme von Sauerstoff aus diesen Verbindungen, hier vom Zucker, wird der Gleichgewichtszustand gestört und er zerfällt in Kohlensäure und Alkohol, nebenbei werden noch etwas Bernsteinsäure und Glycerin gebildet. Die Hefe hat nach Pasteur zwei Arten zu leben: als Pilz, als Schimmel bei freiem Sauerstoff, als Ferment, wenn der Luftzutritt abgeschlossen ist." Er zieht hieraus die Consequenz, dass es Organismen giebt, speciell die Hefe, welche ohne freien Sauerstoff alle Akte der Lebensthätigkeit, der Entwickelung und Vermehrung vollziehen können, und er weist durch Gewichtsbestimmungen nach, dass in beiden Fällen, wenn auch ungleiche, so doch eine Vermehrung der Hefe stattfinde. Im Gegensatze zu Liebig betrachtet sich nun Pasteur als Entdecker der Thatsache, dass bei der Alkokolgährung die lebende Hefe die Gährung bewirke, dass die Gährung ein Vorgang der Lebensthätigkeit der Hefe sei, dass die Gährung Hand in Hand gehe mit dieser Lebensthätigkeit, d. h. mit der Entwickelung und mit der Vermehrung der Hefezellen. Mehr und mehr gewannen die Pasteur'schen Auffassungen und thatsächlichen Berichtigungen der Liebig'schen Theorie Eingang, sie waren bereits zu herrschenden geworden, als J. v. Liebig 4—5 Jahre vor seinem Tode eine lange Untersuchung[1]) über Gährung mittheilte, in welcher er Pasteur entgegentrat. Pasteur liess diese wesentlich gegen seine Theorie gerichteten Einwendungen Liebig's (so weit sie die Alkoholgährung betreffen) unberücksichtigt.

---

1) Jahresbericht 1870 p. 413.

In kurzem Ausdrucke besteht mithin nach O. Brefeld der Gegensatz jetzt herrschender Ansichten über die Alkoholgährung wesentlich darin, dass Pasteur die Gährung als den Ausdruck der Lebensthätigkeit, d. h. der Entwickelung und Vermehrung des Hefepilzes auffasst, aber einer Lebensthätigkeit unter besonderen Bedingungen unter dem Abschlusse freien Sauerstoffs. (Dieser zur Lebensthätigkeit sonst nothwendige freie Sauerstoff wird dann dem Zucker einer sauerstoffreichen Verbindung entnommen, es tritt Wachsthum und Vermehrung der Hefezellen, zugleich aber auch Gährung, ein Zerfallen des Zuckers in Kohlensäure und Alkohol etc. ein.) v. Liebig hingegen meinte, der vitale Vorgang und die chemische Zersetzung der Gährung seien auseinander zu halten, die Gährung trete erst dann ein, wenn der Pilz nicht mehr wächst. Sehen wir von der Theorie ganz ab, halten wir uns an die Thatsachen für sich, die ihnen zu Grunde liegen, so springt ihre Unzulänglichkeit und Unsicherheit sofort klar in die Augen. Pasteur stützt sich in seiner Theorie auf die Thatsache, dass der Hefepilz ohne freien Sauerstoff Gährung errege, und aus Gewichtsbestimmungen zieht er den Schluss, dass er dabei wächst und sich vermehrt. v. Liebig stellt die Thatsache in den Vordergrund, dass auch reine Zuckerlösung mit Hefe vergähre, dass hier keine Vermehrung der Hefe, statt Gewichtszunahme Abnahme an Gewicht stattfinde. Wie sollen wir nun aber diese Ergebnisse mit der unzweifelhaften Thatsache in Einklang bringen, dass in normaler Nährlösung, wo die Hefe thatsächlich wächst, bedeutend um das 10—20fache an Gewicht zunimmt, auch dann Gährung eintritt, wenn sie mit ihrer Oberfläche dem freien Zutritt der Luft ausgesetzt ist? Hierfür reichen die Thatsachen nicht blos nicht aus, sie stehen damit im grellsten Widerspruch.

Man muss sich angesichts dieser Unklarheit und Unzulänglichkeit in den Thatsachen unwillkürlich fragen, worin denn die geringe Kenntniss und Einsicht in so höchst wichtige Vorgänge ihren Grund hat, wie es gekommen ist, dass die Wissenschaft bis jetzt wesentliche Momente bei der Alkoholgährung nicht zu ergründen vermochte und in Uebereinstimmung hiermit der Gährungstheoretiker mit seinen wissenschaftlichen Errungenschaften der Erfahrung eines beliebigen Technikers nachsteht? Der Grund scheine (nach O. Brefeld) ein einfacher zu sein. Die Gährungsfrage habe zwei Seiten, welche in vorläufig noch getrennte Gebiete der Naturwissenschaften fallen. Die Gährung an sich sei ein chemischer Vorgang, der Stoff aber, wodurch sie bewirkt werde, sei kein chemischer Körper bestimmter Zusammensetzung, wie der Zucker, der das Material zur Vergährung giebt, es sei vielmehr eine Pflanze, ein lebendes Wesen, dessen Kenntniss in das Gebiet der Botanik fällt. Der Vorgang hat also neben der chemischen eine botanische Seite. Chemische Kenntnisse reichen allein nicht aus. Die Frage sei eine rein physiologische und hat als solche chemische und morphologische Kenntnisse zu ihrer Voraussetzung. Der Chemiker allein, welcher die Zersetzung des Zuckers durch die Gährung verfolgt, konstatire nur eine Thatsache, der Botaniker, welcher sich die Kenntniss der Entwickelungsgeschichte der Hefe zur Aufgabe macht, konstatire ebenfalls nur eine Thatsache; beide für sich vermögen dem Processe selbst nicht mit ein-

schneidenden Fragen näher zu treten. So sei es also ganz natürlich, dass Fachchemiker und Fachbotaniker über bestimmte Punkte nicht hinausgekommen sind, an welchen die gestellten Fragen immer in die Sackgasse führen mussten. — Alle Zweige der Industrie seien bisher von der Wissenschaft gefördert worden, ganz neue durch sie angebahnt. „Was aber hat die Wissenschaft in der Gährungstechnik geleistet? — Nichts." (!? d. Red.)

Wir kommen nun zu den eigenen Arbeiten Brefeld's. Die Hefe kommt in der Natur allgemein verbreitet vor. Will man sich von ihrer Verbreitung eine Vorstellung machen, so braucht man nur die Oberfläche beliebiger Gegenstände, welche längere Zeit draussen im Freien gestanden haben, mit einem feinen Messer abzuwischen und man wird Hunderte von Hefezellen der allerverschiedensten Art und Grösse vorfinden. Vorzugsweise haftet sie an der Oberfläche von Früchten und Blättern, welche mit einer feinen Wachsschicht, „Reif", überzogen sind. Es ist geradezu erstaunlich, welche Masse von Hefezellen und allen möglichen Pilzkeimen sich an der Oberfläche von Pflaumen, Trauben etc. im Laufe des Sommers bis zu ihrer Reife anhäufen. Ein Theil von ihnen ist freilich mit der Zeit zu Grunde gegangen, doch in dem grossen Leichenfelde verstorbener Hefezellen, welches die Oberfläche der Traube aufweist, findet sich eine Masse noch lebender Keime, die nur so zu sagen der günstigen Einflüsse harren, von dem im Innern vorhandenen Safte zu leben. Das Medium der Verbreitung der Hefezellen, die von winziger Kleinheit sind (die grössten Bierhefen messen nur 0,0095—0,0120 Millim. in der Länge und 0,0083—0,0071 Millim. in der Breite), ist die Luft und auch das Wasser, Hülfsmittel ihrer Verbreitung vorzugsweise der Wind, wohl auch zum Theil lebende Thiere. — Doch wenn man nur weiss, wo die Hefe vorkommt, ist man in seiner Kenntniss unbefriedigt, man möchte auch noch wissen, woher sie kommt. Es ist merkwürdig, dass man sich diese Frage bei einem so kleinen und einfachen Organismus, wie die Hefe ist, fast allgemein stellt, die einem bei grossen Pflanzen nicht in den Sinn kommt, wiewohl sie hier dieselbe Berechtigung hätte. Gewiss ist, dass die Hefe nicht durch Urzeugung entsteht, wie noch heut zu Tage französische Botaniker, z. B. Trécul, annehmen, dass sie wie alle bekannten lebenden Organismen von Eltern stammt, von Wesen ihres Gleichen, die einmal da sind. Wie sollten auch Organismen von solchen Vorzügen für den Kampf ums Dasein, wie die Hefe, durch Urzeugung entstehen können. Dieser Punkt der Entwickelung ist gewiss erst im Laufe langer Zeit durch allmähliche Vervollkommnung erreicht worden.

Unter den gewöhnlich vorkommenden Hefeformen ist die Bierhefe von bemerkenswerther Grösse und darum für die Beschreibung und Untersuchung am geeignetsten. Sie hat eine mehr oder weniger ovale, an den Enden meist nicht scharf abgerundete Gestalt. Liegt sie lang gestreckt, so gewahrt man häufig, dass sie nicht ganz symmetrisch, sondern schief oval ist, stellt man sie auf den Kopf, so erscheint sie vollkommen rund. Die Zelle ist aussen von einer festen Membran umkleidet, welche sich bei der Behandlung mit geeigneten Reagentien als Cellulose erweist. Man sieht die feste Membran besonders deutlich, wenn man die Zelle tödtet, es zieht sich

dann der Inhalt von der Membran zurück, welche ihn mantelartig als zarte Linie umgiebt. Der Inhalt der Zelle besteht aus Protoplasma von äusserst feinkörniger schaumiger Beschaffenheit. In der Mitte der Zelle zeigt sich häufig und unter bestimmten Bedingungen konstant eine helle rundumschriebene Zone, sie deutet die Lage des Zellsaftes an, welcher im Innern des Protoplasmas als Vacuole abgeschieden ist. Statt einer grossen können auch mehrere Vacuolen in einer Zelle vorhanden sein. Sie treten besonders deutlich in ganz ausgewachsenen Zellen hervor und namentlich dann, wenn diese längere Zeit in reinem Wasser liegen. Von einem Zellkerne lässt sich auch mit den besten optischen Hülfsmitteln zu keiner Zeit etwas wahrnehmen. — Wird eine Hefezelle in geeignete Nährlösung, z. B. Bierwürze etc. gebracht, (welche natürlich durch öfteres Filtriren von jeglicher mikroskopisch sichtbaren Verunreinigung befreit sein muss), so ist es nicht schwer, die Art der Vermehrung der Hefezellen direct zu verfolgen. Man kann hierzu einfach einen Tropfen Culturlösung auf den Objektträger bringen, worin man wenige Hefezellen ausgesäet hat und die einzelne einstellen und verfolgen. In guter Nährlösung treibt die ausgewachsene Hefezelle sehr bald an ihren Endpunkten oder auch seitlich an beliebiger Stelle eine Ausstülpung. Diese hat anfangs Kugelgestalt, gewinnt aber, in dem Maasse als sie an Ausdehnung zunimmt, allmählich Form und Gestalt der Mutterzelle, welcher sie entsprang und mit welcher sie zunächst an dem engen Isthmus in Verbindung bleibt. Die neugebildete Tochterzelle besitzt sofort die Fähigkeit als Mutterzelle zu fungiren und Sprosse zu treiben, während zugleich die ursprüngliche Mutterzelle mit der einmaligen Geburt eines Sprosses ihre Fruchtbarkeit nicht einstellt. Der beschriebene Vorgang des Wachsthumes durch „Sprossung“, wie man zu sagen pflegt, wiederholt sich nun an alten und neuen Sprossen ohne jegliche Gesetzmässigkeit in Beziehung auf Zeit und Ort der Entstehung eines Sprosses, es kommt schliesslich ein Konglomerat von Aussprossungen zu Stande von durchaus wechselnder und unregelmässiger Stellung der einzelnen Sprosse. In dem Maasse, als mit fortschreitender Entwickelung an den Enden neue Sprosse entstehen, trennen sich die älteren ganz von einander, so dass hierdurch eine Colonie von Sprossen niemals über einen bestimmten Punkt der Grösse hinauskommt. Die Trennung der Sprosse geschieht einfach dadurch, dass die benachbarten Zellen sich an der engen Verbindungsstelle, wo sie schon vorher durch Membranen geschieden waren, von einander lösen. Jede abgetrennte Sprosszelle, gleichviel welchen Alters sie ist, welche Fruchtbarkeit sie hinter sich hat, vermag ganz unbegrenzt als Mutterzelle zu fungiren, Sprosse zu treiben, so lange als normale Ernährung in der Nährlösung möglich ist. Die Vermehrung der Hefezellen ist eine sehr schnelle. Je nach der Temperatur kann in einer halben oder einer viertel Stunde eine neue Sprosszelle von der Mutterzelle gebildet werden, welche sofort die Sprossung fortsetzt; es reichen schon einige wenige Hefezellen hin, um in der Frist einiger Tage eine grosse Menge Flüssigkeit damit anzufüllen.

Die Hefe lebt und gedeiht in Flüssigkeiten, namentlich in süssen Fruchtsäften. Diese enthalten bekanntlich Zucker, stickstoffhaltige und mineralische Bestandtheile, daneben enthalten sie aber noch eine bestimmte

Menge von Luft, also von freiem Sauerstoff aufgelöst, welcher zur Lebensthätigkeit, zur Athmung ganz unerlässlich nothwendig ist. In diesen Lebensbedürfnissen weicht die Hefe in Nichts von allen lebenden Wesen ab. Ebensowenig scheint sie dies in ihren Lebenserscheinungen zu thun, wenn man sie in Nährlösungen kultivirt, welche bei sehr geringer Tiefe der Luft eine grosse Oberfläche bieten. Sie wächst und vermehrt sich hier gleich nach ihrer Aussaat, wie es vorhin beschrieben wurde. Die Vermehrung geht bis zu Ende fort unter langsamer Erschöpfung der Lösung an Nährsubstanzen ohne irgend bemerkenswerthe Erscheinungen (wenn nicht etwa durch Invasion fremder Pilzsporen oder durch zufällige Verunreinigungen der ausgesäeten Hefe die Kultur gestört wird). Man kann sich hierüber durch Beobachtung mit dem Mikroskop oder durch Untersuchung der Nährlösung leicht Gewissheit verschaffen. Anders aber steht die Sache, wenn die Hefe in grossen Massen, in dicken Schichten der Nährlösung lebt. Während wir nämlich sonst im Allgemeinen als Regel und Gesetz bei lebenden Wesen finden, mögen sie in Flüssigkeiten oder frei an der Luft leben, dass sie bei ihrer Lebensthätigkeit, welche in dem Processe der Athmung zum Ausdrucke kommt, für ein Volumen aufgenommenen freien Sauerstoff ein gleiches Volumen an Athmungskohlensäure abscheiden (ein gleiches Volumen deshalb, weil das Volumenverhältniss zwischen freiem und an Kohlenstoff zu Kohlensäure gebundenem Sauerstoff ein gleiches ist), so finden wir mit einem Male bei der Hefe eine, von der allgemeinen Regel durchaus abweichende Erscheinung. Die Kohlensäure, welche in den Nährlösungen, worin man Hefe kultivirt, abgeschieden wird, ist erheblich grösser, als sie der Athmungskohlensäure entsprechend sein könnte. Schon nach kurzer Zeit, nach 10—20stündiger Anwesenheit der Hefe in der Flüssigkeit, macht sich die gesteigerte Abscheidung von Kohlensäure bemerkbar, sie wird schnell stärker und führt bald zu einem heftigen Aufschäumen der Flüssigkeit, aus welcher das kohlensaure Gas mit Energie in grossen Blasen entweicht. Mit der Energie des Vorganges geht ein Verschwinden des Zuckers in der Flüssigkeit Hand in Hand, an seiner Stelle finden wir später den Alkohol darin vor. Diese Erscheinung ist im praktischen Leben allgemein bekannt, man nennt sie Gährung, im speciellen Falle Alkohol-Gährung, weil bei dem Process der Alkohol in der gegohrenen Flüssigkeit auftritt. Die Abscheidung von Kohlensäure aus einer Nährlösung für Hefe oder aus einer gährenden Flüssigkeit ist eine ganz enorme. Wie bekannt, muss bei der Athmung der sich entwickelnden und wachsenden Hefe Kohlensäure abgeschieden werden; aber diese Kohlensäure kann ihrem Volumen nach nur dem Sauerstoff entsprechen, welcher in jeder Flüssigkeit gelöst ist und hier von der Hefe zur Athmung verbraucht wird. Da nun die Lösungskraft der Flüssigkeiten für Kohlensäuregas erheblich grösser ist, als für Sauerstoff, so kann bei der Athmung offenbar keine sichtbare Abscheidung von Kohlensäure möglich sein. Schon directe Beobachtung und ganz rohe Versuche zeigen, dass die Abscheidung von Kohlensäure in einer Flüssigkeit, in welcher die Hefe lebt, mehr wie um das 30—50fache die Athmungs-Kohlensäure übersteigt. Diese grosse Masse der Kohlensäure kann hiernach nicht von dem normalen Athmungsvorgange

herrühren, ihre Herkunft bedarf einer besonderen Erklärung, und diese Erklärung ihres Auftretens im ursächlichen Zusammenhange mit der Lebensthätigkeit der Hefe fasst die Erklärung des Processes der Gährung von selbst in sich. — Es ist nun auf das leichteste zu constatiren, dass das Material, aus welchem die Kohlensäure kommt, kein anderes ist, als der Zucker der Nährlösung, derselbe Zucker, von welchem wir wissen, dass ihn die Hefe zu ihrer Ernährung durchaus nothwendig braucht, der sogar durch keinen anderen dem Zucker ähnlichen Stoff ersetzt werden kann. Es ist ebenso leicht festzustellen, dass mit der Abnahme an Zucker, mit dem Entweichen von Kohlensäure der Alkoholgehalt der Flüssigkeit zunimmt. Hierüber hat auch niemals ein Zweifel bestanden. Wie kommt nun die Zersetzung des Zuckers durch Hefe zu Stande? worin hat es seinen Grund, dass sie denselben Nährstoff einmal so zu sagen zersetzt ausspeit, ein anderes Mal zu ihrem Wachsthum, wozu es ja ganz unentbehrlich ist, verwendet? Offenbar müssen besondere Bedingungen obwalten, an die ein so ganz verschiedenes Verhalten der Hefezellen in Nährlösung geknüpft ist. Auch nach dieser Richtung sind, wie man sich aus der mitgetheilten Literatur erinnern wird, zahlreiche Versuche bereits gemacht worden. Pasteur fand, dass die Gährung in Nährlösung bei Luftabschluss, bei Abschluss von freiem Sauerstoff vor sich geht. v. Liebig fand, dass die Gährung bei Luftzutritt in reiner Zuckerlösung ohne alle stickstoffhaltigen und mineralischen Nährstoffe eintritt, und so richtig wie beide Beobachtungen sind, so unzweifelhaft ist die weitere Thatsache, dass in normaler Nährlösung ohne Luftabschluss (z. B. in den offenen Kübeln der Brauerei) die Gährung eintritt. Diese drei Thatsachen stehen mit einander in Widerspruch. Pasteur hat versucht, die erste zu erklären, indem er sagt: Die Hefe erregt Gährung bei Abschluss von freiem Sauerstoff, in diesem Falle nimmt sie den zu ihrer Entwickelung und Vermehrung nothwendigen Sauerstoff aus sauerstoffreichen Verbindungen, hier dem Zucker, der durch diesen Eingriff in die Verbindung seiner Elemente in Kohlensäure, Alkohol, Bernsteinsäure, Glycerin etc. zerfällt. Die Theorie steht mit der zweiten Thatsache in vollster Disharmonie, nach der die Gährung auch ohne Luftabschluss in Zuckerlösung eintritt. Diese zweite Thatsache hat v. Liebig der Pasteur'schen Auffassung entgegen gehalten und mit vollem Recht betont, dass auf der Entwickelung und Vermehrung bei Luftabschluss unmöglich die Gährung beruhen könne, weil in reiner Zuckerlösung ein Wachsthum der Hefe ausgeschlossen sei. Aber auch die schlagend und unwiderleglich von v. Liebig gegen die Pasteur'sche Theorie geltend gemachten Gründe und Thatsachen beweisen eben nichts weiter, als dass sie nicht zutreffend, nicht richtig ist, aber v. Liebig's eigene Ansicht, dass die Gährung nicht mit dem Wachsthum und der Entwickelung der Hefe zusammenhängt, passt nicht auf die dritte oben angeführte Thatsache, dass ja auch bei Luftzutritt in normalen Nährlösungen, in welchen sich die Hefe unbestreitbar stark vermehrt, nach v. Liebig's eigenen Angaben in den Brauereien um das 18—20fache vermehrt, gleichwohl die Gährung eintritt, Gährungsprocesse, von welchen v. Liebig selbst sagt, dass hier Wachsthum der Hefe mit der Gährung fortdauert. Hier steht

v. Liebig offenbar mit sich selbst im Widerspruch, und die Gründe, welche er eben gegen Pasteur geltend gemacht hat, sprechen hier gegen seine eigene Ansicht. Es ist klar, dass mit Beider Erklärungen die Sache unverständlich bleibt, dass sie damit nicht abgethan ist. Es fehlt die Pointe, das *Punctum saliens.* Sowohl Pasteur wie v. Liebig haben ganz vergessen zu beobachten, wie sich denn die Hefe bei der Gährung verhält. Nach Pasteur soll sie wachsen, nach v. Liebig soll sie nicht wachsen, aber Pasteur hat nicht gesehen, dass sie wächst, und v. Liebig hat nicht beobachtet, dass sie nicht wächst. Die Beobachtung ist keineswegs leicht. Wie soll man in einem Gährbottich das Verhalten der Hefezelle beobachten? Bringt man sie hinaus, so sind die Bedingungen geändert und was man sieht, beweist Nichts. Diese Schwierigkeiten haben höchst wahrscheinlich zurückgeschreckt. Es handelt sich bei einer Beobachtung dieser Art, wenn sie unumstösslich richtig sein soll, um die einzelne Hefezelle, und diese muss unter den verschiedenen Bedingungen nicht einige Stunden, auch nicht einen Tag, sondern wochenlang beobachtet werden können, zugleich mit vollkommener Sicherheit vor jeglicher Täuschung und geschützt gegen alle schädlichen und störenden Einflüsse. Man weiss aus dem früher beschriebenen Versuche von Pasteur, dass die Gährung in Nährlösungen bei Luftabschluss eintritt; wir wollen also zur Realisirung des Versuches eine einzelne Hefezelle in Nährlösung bei dem Abschlusse von Luft, von freiem Sauerstoff beobachten und sehen, wie sie sich verhält, und namentlich festzustellen suchen, ob sie, wie Pasteur angiebt, hier wachsen kann. Brefeld versuchte nach verschiedener Art die Aufgabe auszuführen, aber sie wollte nicht gelingen, da der vollkommene Abschluss von Luft grosse Schwierigkeiten hat. Nach längeren Versuchen schien es am zweckmässigsten, den Luftabschluss durch Kohlensäure zu bewirken; nach der ungeheuren Abscheidung von Kohlensäure von der Hefe während der Gährung liess sich ja annehmen, dass sie genügend gegen dies sonst den Pflanzen giftige Gas abgehärtet sei, und dass sie seinen Einfluss ohne Lebensstörungen ertragen könne. Das Resultat der Versuche, hinsichtlich deren auf die Abhandlung verwiesen sei, ist klar und einfach: Die Hefe kann ohne freien Sauerstoff nicht wachsen. Aus der Variation des Versuches kann mit vollster Sicherheit (? d. Red.) gefolgert werden, dass es in den speciellen Fällen immer nur und einzig und allein der Mangel an Sauerstoff war, welcher das Wachsthum der Hefe hinderte. Pasteur's Annahme, dass die Hefe im Gegensatze zu allen lebenden Organismen von gebundenem Sauerstoff leben und wachsen könne, entbehre hiernach vollkommen der thatsächlichen Begründung. Da weiter nach der Pasteur'schen Theorie auf eben dieser Eigenthümlichkeit der Hefe, von gebundenem Sauerstoff leben und wachsen zu können, der Process der Gährung beruht, so sei folgerichtig die ganze Theorie, die sich so allgemeinen Beifalls erfreut, unhaltbar geworden, sie sei einfach unrichtig. Mit derselben Sicherheit, womit der Verf. in der *ersten* Versuchsreihe festgestellt hat, dass die Hefe nicht wachsen kann, wenn sie keinen freien Sauerstoff findet, mit eben dieser Sicherheit hat er in einer *zweiten* ermittelt, dass die nicht wachsende Hefe die Gährung zu erregen vermag. Es geht weiter aus dieser

Versuchsreihe hervor, dass es die lebende Hefezelle ist, welche Gährung erregt, dass aber die Lebensenergie mit der Länge der Gährung nachlässt, und dass die fortgährende Hefe schliesslich abstirbt.

Wie erklärt man sich nun aber jene Gährungsprocesse in der Technik der Wein-, Bier- und Branntweinfabriken, wo, wenigstens in den beiden letzten Fällen, die Gährung in Flüssigkeiten auftritt, welche nicht von der Luft abgeschlossen sind, deren Oberfläche vielmehr in freier Communikation zu ihr steht, in welcher faktisch die Hefe stark wächst und sich um das 12—20fache vermehrt und zugleich eine sehr starke Gährung entsteht? Die gewonnenen Thatsachen scheinen hiermit im Widerspruch zu stehen; es war nach des Verf.'s Beobachtungen ja gerade die nicht wachsende Hefe, welche Gährung erregte, und hier ist es wenigstens dem Anschein nach die wachsende Hefe, welche die Gährung bewirkt. Mit dieser Frage sind wir an die eigentliche Controverse gekommen, deren Aufklärung in erster Linie Bedürfniss ist. Betrachten wir die Thatsachen, welche Brefeld's Versuche lehrten, so verschwindet bald der scheinbare Widerspruch und jeder Vorgang lässt sich nicht blos mit Leichtigkeit durch die bekannten Thatsachen erklären, liefert vielmehr noch die weiteren sichersten Beweise für ihre Richtigkeit, wenn sie überhaupt weiteren Beweises bedürftig wären. Wir wissen erstens, dass die Hefezellen die Fähigkeit besitzen, sich sehr schnell zu vermehren, und dieser schnellen Vermehrung entsprechend, den freien Sauerstoff zu ihrem Wachsthum aus den Medien, in welchen sie leben, rapide und vollständig an sich zu ziehen. Jede gährungsfähige Mischung, Maische, Würze etc. erhält mit der Abkühlung diejenige Menge Luft, welche ihrer Lösungskraft für Stickstoff und Sauerstoff bei dem herrschenden Druck und Temperatur der Luft entspricht. Wird demnach Hefe in eine Flüssigkeit gegeben, welche ihr als Nährlösung dienen und gleichzeitig vergähren kann, so wird sie bald allen in der Flüssigkeit vorhandenen freien Sauerstoff bei ihrem rapiden Wachsthum an sich ziehen. Wir werden also *im Beginn der Operation nur allein starkes Wachsthum der Hefe haben müssen.* Mit fortschreitendem Wachsthum wird der freie Sauerstoff in der Flüssigkeit verzehrt werden, und zwar muss dies in verschiedener Frist geschehen, um so schneller, je höher die Temperatur ist, welche das Wachsthum der Hefe so ausserordentlich begünstigt, und je mehr Hefe man zugesetzt hat; um so langsamer hingegen, je weniger Hefe man zusetzt und je weniger die Temperatur ihre Entwickelung fördert. In den Brennereien, wo bei 18° R. die Hefe zur Maische in grosser Menge zugesetzt wird, ist der freie Sauerstoff in 6—8 Stunden verzehrt und die Gährung beginnt; bis zu diesem Punkte zeigt das Mikroskop, dass alle Hefe in lebhaftester Sprossung begriffen ist. In den Brauereien, wo man die Gährung zu begrenzen sucht, die Temperatur durch Abkühlung auf 8° herabstimmt und weniger Hefe zur Erregung der Gährung zusetzt, dauert es ein bis zwei Tage, bis sie beginnt, bis aller Sauerstoff in der Flüssigkeit verzehrt ist und damit das Wachsthum aufhört. Beim Most, welcher keinen Hefezusatz bekommt, indem man die Hefekeime, welche aussen an der Schale der Trauben haften, als Gährungserreger verwendet, im Verhältnisse zu den günstigen Gährungen eine sehr

geringe Menge, dauert es 4—5 Tage, bis mit dem Stillstande des Wachsthums die Gährung anhebt. Mikroskopische Beobachtungen bestätigen genau diese Angaben. Ist nun durch lebhaftes Wachsthum im Anfange der freie Sauerstoff in der Gährflüssigkeit von der Hefe verzehrt, so wird neuer Sauerstoff von der Oberfläche her aus der Luft in die Flüssigkeit eindringen, dies kann aber nur langsam geschehen und bei weitem nicht mit der Schnelligkeit, als er durch die nun stark vermehrte Hefe verzehrt wird. Es ist ganz unmöglich, dass von aussen der Sauerstoff an alle Stellen der Flüssigkeit vordringt und zwar in dem Maasse, als er vergriffen wird, er wird vielmehr schon von den Zellen in der obersten Schicht festgehalten werden und wo dies geschieht, wird *Wachsthum der Hefe nach Maassgabe der Zufuhr von Sauerstoff fortdauern.* Im Innern der Flüssigkeit hingegen, wo die Luft verzehrt ist, befinden sich die Hefezellen in derselben Lage wie in den Kammern eingeschlossen und wie in reiner Zuckerlösung, sie fahren fort den Zucker als Nährlösung in sich aufzunehmen, aber sie können ihn, eben weil der freie Sauerstoff fehlt, nicht zum Wachsen verwenden und scheiden ihn nun in zersetzter Form wieder ab. Man kann also sagen, die Gährung tritt dann in der Flüssigkeit ein, wenn aller Sauerstoff verzehrt ist, und sie dauert fort so lange der Sauerstoff fehlt und überall dort, wo er fehlt, und so lange als Zucker vorhanden und die Hefezellen lebendig bleiben.

Anfangs hat man nur Wachsthum, mit dem Ausgehen des Sauerstoffs in der Gährflüssigkeit tritt die Gährung ein und Wachsthum findet nur mehr an der Oberfläche in unbedeutendem Grade statt, wo eben neuer Sauerstoff hingelangt. Der Process zerfällt in zwei Abschnitte; in einen ersten kurzen des Wachsthums und einen zweiten langen der Gährung. Beide Processe folgen sich der Zeit nach, der erste hört auf mit dem Consum des freien Sauerstoffes; der zweite beginnt erst nach dem Verzehr desselben. Nichts sei — meint der Verf. — leichter zu beobachten, als dass die gährende Hefe nicht wächst. Hierfür bietet der M o s t das günstigste Objekt. Hier gährt die Hefe, in beschränkter Menge vorhanden, vollständig aus, beim Bier etc. lässt man sie nur bis zum bestimmten Punkte gähren, um sie für weitere Vermehrung und Kultur zu verwenden. Bis zum Beginn der Gährung beim Most sprosst die Hefe in der Flüssigkeit, sie ist schwer, die gesunde kräftige Hefe und sinkt mit der mechanischen Verunreinigung zu Boden. Im dicken Niederschlage, der sich zusammenballt, wird bei der Menge der Hefe zuerst der Sauerstoff verzehrt sein, in ihm die Gährung, die Abscheidung von Kohlensäure beginnen. Sie beginnt so stark, dass das ganze Sediment durch die Kohlensäure nach oben mitgerissen wird. Es sinkt allmälig, die Hefe wird durch die Bewegung in der Flüssigkeit vertheilt mitsammt dem Niederschlage. Die letzten Reste von Sauerstoff werden verzehrt und die Gährung beginnt in allen Zellen. Eine Probe zeigt, dass das Wachsthum aufgehört hat. Mit der Gährung wird die Hefe aufgetrieben, der mechanisch mitgerissene Schmutz senkt sich und nach einigen Tagen schon ist die Hefe allein in der Schwebe, der Most hat den Zustand, den man Federweiss nennt. Die Hefezellen in ihm schwimmen fast alle einzeln, von Sprossung,

Wachsthum ist keine Spur zu sehen. Ein kleiner Theil der Hefezellen hat nur geringe Grösse, es sind nicht besondere Hefeformen, vielmehr nicht ganz ausgewachsene Zellen, für deren vollkommene Entwickelung der Sauerstoff zu früh ausgegangen ist. Alle Zellen, kleine und grosse, befinden sich in dem beschriebenen homogenen lichtbrechenden Zustande, und dieser ist es, welcher dem Moste eine *federweisse* Farbe giebt. Verf. kann nur annehmen, dass sich noch niemals Jemand die Mühe gegeben hat, die Hefe während der Gährung, und zwar während ihrer vollkommenen Gährung, die nur beim Wein in der Technik vorkommt, von Anfang bis zu Ende gradatim anzusehen; die grosse Verschiedenheit zwischen wachsender und gährender Hefe kann gar nicht übersehen werden. Wäre es geschehen, so beständen in den Hauptfragen längst keine Meinungsverschiedenheiten mehr und Theorien wie die Pasteur'sche wären unmöglich gewesen. Somit stimmen die Vorgänge in der Technik genau mit den wissenschaftlichen Beobachtungen. Da nun Wachsthum und Gährung einander ablösende Vorgänge sind, Vorgänge, welche in grossen Mengen von Flüssigkeit an ihren verschiedenen Stellen recht gut neben einander hergehen können, so dass an einer Stelle der Flüssigkeit schon Gährung eintritt, während an einer anderen das Wachsthum der Hefezelle noch fortdauert, so muss man nothwendig auch noch die Nebenfrage berücksichtigen, *ob denn etwa auch ein und dieselbe Zelle zugleich wachsen und Gährung erregen kann?* Diese Frage ist kaum mit Sicherheit direct zu beantworten. Man weiss, dass die Gährung ohne Wachsthum entsteht. Die zweite Hauptversuchsreihe lässt hierüber keinen Zweifel bestehen. Man hat auch durch directe Beobachtungen sicher gestellt, dass in einer gährungsfähigen Flüssigkeit zu Anfang Wachsthum, erst später die Gährung sichtbar eintritt; es erübrigt aber zunächst noch mit Sicherheit zu constatiren, dass Wachsthum ohne Gährung eintritt. Wenn man auch sieht, dass die Hefe anfangs wächst ohne bemerkbare Gährung, so ist dies noch kein Beweis, dass wirklich keine Gährung eintritt, sie kann ja gering sein, so gering, dass sie äusserlich nicht bemerkbar wird. Den Beweis für die Gährung darf man aber nicht in einer sichtbaren Kohlensäureabscheidung suchen, man muss vielmehr auf die Bildung von Alkohol das Hauptgewicht legen und auf seine An- und Abwesenheit prüfen, wenn man sicher sein will, ob geringe Gährung eingetreten ist oder nicht. Verf. machte seine Versuche über Wachsthum der Hefe ohne Gährung zunächst in der Art, dass er ein bestimmtes Quantum Hefe auf ein grosses Filter verbreitete und den Trichter mit dem Filter in eine Nährlösung tauchte, so dass nur die Spitze des Filters die Nährlösung aufsaugte. Die Versuche misslangen vollständig. Jede, auch die reinste Hefe enthält Keime von Schimmelpilzen beigemengt und diese Keime gewinnen an der Luft gegen die Hefe sofort die Oberhand, während sie umgekehrt in Flüssigkeit von der Hefe überwunden werden, gegen die sie nicht aufkommen können. So war es auch hier; nach zwei Tagen war die Hefe verschimmelt und damit der Versuch illusorisch geworden. Da diese Versuche zugleich lehrten, dass man eine grosse Oberfläche der Kulturflüssigkeit möglichst vermeiden muss, wenn man die Entwickelung der Schimmelpilzkeime ausschliessen will, durch eine vergrösserte

Oberfläche aber durch vergrösserte Berührung der Flüssigkeit mit der Luft ihre Erschöpfung an Sauerstoff oder was dasselbe ist, der Ausschluss der Gährung beim Wachsen der Hefe vermieden werden kann, so sann Verf. darauf, eine Nährlösung für Hefe herzustellen, in welcher der Zucker durch einen anderen Stoff ersetzt ist, welcher Wachsthum der Hefe befördern kann, ohne durch Hefe in Art des Zuckers zu vergähren. Er probirte Mannit, Dextrin, Milchzucker etc., aber in allen Lösungen wuchs die Hefe nicht. Schon glaubte der Verf., dass es überhaupt wohl nicht gelingen werde, hier sichere Beweise für die kritische Frage beizubringen, als er bei ausgiebigeren Kenntnissen in der Gährung und bei der Einsicht in die Technik der verschiedenen Gährmethoden zum Ziele gelangte. Er überzeugte sich, dass bei der Bereitung des Weines, welcher bekanntlich durch Selbstgährung, d. h. durch die Hefe bereitet wird, welche aussen auf den Schalen der Trauben haftet, das Wachsthum der Hefe 3—5 Tage andauert, ehe Gährung sichtbar wird. Wiewohl sich schon hier mit Leichtigkeit beweisen liess, dass nicht eine Spur von Alkohol gebildet wird, so lange die Hefe wächst bis zu dem Punkte, wo sie schon in der Flüssigkeit vorhanden ist, so machte Verf. doch noch den Versuch in etwas veränderter Art nach. Er nahm eine grosse Menge frischer, ausgekochter, ganz klar filtrirter Würze, setzte hierzu so viel Hefe, als an einer Nadelspitze hängen blieb, also eine ganz unwägbare Spur. Im warmen Zimmer im ganz gefüllten Kolben trat die lebhafteste Sprossung und Vermehrung der Hefe ein. Er trug am Abende den Kolben in eine Temperatur bis Null, wo die Hefe schnell zu wachsen nachlässt und Gährung vermieden wird. Am anderen Morgen hatte sie sich in einer dünnen Lage am Boden des Kolbens abgesetzt. Er zog die Würze nun auf einen zweiten Kolben ab und brachte die Hefe auf's Filter. Bei Tage stellte Verf. den Kolben wieder warm und liess ihn während der Nacht abkühlen. Die Vermehrung der Hefe überschritt so niemals den Punkt, wo der Sauerstoff in der Flüssigkeit ausgeht und Gährung beginnt, weil eben zu wenig Hefe im Kolben ist. Die frisch gewachsene Hefe ist sehr schwer, sie senkt sich beim Abkühlen leicht zu Boden und so kann der tägliche Ueberschuss entfernt werden, es bleibt dann im Kolben der Flüssigkeit zur weiteren Entwickelung noch genug zurück. In dieser Weise wurde es leicht, eine grosse Menge von Hefe durch Wachsthum zu gewinnen und Gährung auszuschliessen. Die abdestillirte Würze ergab nicht eine Spur von Alkohol im Destillat. — So sicher nun also Gährung ohne Wachsthum der Hefe eintritt, ebenso sicher erfolgt Wachsthum ohne jede Gährung. — Geht man nun zur ersten Frage zurück, ob auch Wachsthum und Gährung in einer Zelle zugleich stattfinden kann, so kann man sich vom rein theoretischen Standpunkte aus beide Vorgänge in einer Zelle vereinigt recht wohl denken, ob es aber in Wirklichkeit so ist, wie man sich vorstellen kann, ist eine andere Frage, die nicht sicher zu entscheiden ist. Die Hefe braucht Zucker, Nährsalze und freien Sauerstoff zum normalen Wachsthum. Wenn nun alle drei in dem Verhältnisse von der Hefezelle aufgenommen werden können, welches der normalen Ernährung, dem normalen Wachsthum entspricht, dann tritt keine Gährung ein, sowie aber mehr Zucker aufgenommen wird, resp. die Nährlösung im Augen-

blicke mehr Zucker enthält als Nährsalze und Sauerstoff, also von einem Nährstoff mehr als der Mitwirkung und der Gegenwart und Mitwirkung der anderen zur vollkommenen Weiterentwickelung entspricht, so wird dieser im Missverhältniss aufgenommene und daher zum Wachsen nicht gleich verwendbare Zucker in Alkohol und Kohlensäure etc. zersetzt, abgeschieden. Hat in einer Nährflüssigkeit zugleich Vermehrung der Hefe und Gährung stattgefunden, so ist sicher, dass anfangs blos Vermehrung, am Ende nur Gährung eintrat, ob nicht aber in einem Punkte ehe der Sauerstoff in der Flüssigkeit zur Neige ging, nicht schon neben langsamerem Wachsthum eine gelinde Gährung eintrat, ob also beide zu Anfang und zu Ende getrennte Vorgänge nicht kurze Zeit neben einander bestehen, oder ob sie der Zeit nach vollkommen getrennt aufeinander folgen, kann durch Versuche nicht erwiesen werden.

Die vom Verf. ermittelten Thatsachen reichen hin, um den Begriff der Gährung klarer zu machen, als es bisher möglich war, ihr einen präciseren, das Wesen der Thatsache besser aussprechenden Ausdruck zu geben: Die Vergährung des Zuckers durch Hefe ist der Ausdruck einer abnormalen, unvollkommenen Lebenserscheinung und diese Lebenserscheinung tritt dann ein, wenn die zur normalen Entwickelung der Hefe nothwendigen Nährstoffe nicht in zutreffender Weise zusammenwirken. Die Gährung ist eine pathologische Erscheinung, welche anfängt mit dem Momente, wo die Hefe in nicht erschöpfter Nährlösung nicht mehr wachsen kann, die aufhört mit dem Tode der Hefezelle. Bei den Eigenschaften der Hefe, rapide zu wachsen und dem entsprechend schnell und energisch den freien Sauerstoff an sich zu ziehen, bei der weiteren Eigenthümlichkeit in Flüssigkeiten zu leben, die nur verhältnissmässig wenig gelösten Sauerstoff zur Verfügung haben, ist es begreiflich, dass die einer solchen Pflanze normal entsprechenden Lebensbedingungen nur für kurze Zeit obwalten können, dass sie durch sie selbst bald abnormal werden und nun hierdurch die abnormale Lebenserscheinung, die Gährung eintritt; beide, die abnormale und normale, können in ein und derselben Nährlösung neben einander, vielleicht sogar in einer Zelle mit einander gehen.

Der Verf. fasst in nachstehenden Sätzen die Hauptergebnisse der Untersuchung kurz zusammen.

1. Die Alkohol-Hefe hat, wie alle Pflanzen, zu ihrer vegetativen Entwickelung und Vermehrung die Mitwirkung des freien Sauerstoffes nöthig.
2. Bei Luftabschluss, beim Abschluss von freiem Sauerstoff kann die Hefe in Nährlösung nicht wachsen.
3. Es ist unrichtig anzunehmen, dass die Hefe statt freien, gebundenen Sauerstoff für ihre Entwickelung und Vermehrung aus sauerstoffreichen Verbindungen, wie z. B. Zucker, entnehmen kann.
4. Es ist ebenso unrichtig, dass auf dieser der Hefe zuerkannten Eigenthümlichkeit von gebundenem Sauerstoff zu vegetiren, zu wachsen, der Process der Gährung beruht.

5. Die nicht wachsende, vom Zutritt des freien Sauerstoffs abgeschlossene lebende Hefezelle erregt in Zuckerlösung alkoholische Gährung.
6. Die Hefe geht in diesem Falle allmälig in einen eigenthümlichen Zustand über, in welchem sie sich durch gleichmässigen körnchenfreien Inhalt, Mangel an Vakuolen, starkes Lichtbrechungsvermögen und dicke Membranen in höchst charakteristischer Weise von der wachsenden sprossenden Hefe auszeichnet. In Wasser quillt die in diesem Zustande noch lebendige Hefe von Neuem auf und zeigt nun das bekannte Ansehen der theilweise vergohrenen Zellen, wie sie in den Gährbottichen nach der Gährung und auch im Handel vorkommen.
7. Die Gährung ist der Ausdruck eines abnormalen unvollkommenen Lebensprocesses, bei welchem die zur Ernährung der Hefe nothwendigen Stoffe, Zucker, stickstoffhaltige und mineralische Bestandtheile und freier Sauerstoff, nicht alle gleichzeitig und harmonisch zusammenwirken zum Wachsthum der Hefe. Der hierzu allein oder im Missverhältnisse zu den übrigen Nährsubstanzen aufgenommene Zucker wird von der Hefezelle in Kohlensäure und Alkohol etc. zersetzt wieder ausgeschieden.
8. Die Hefe vermag diesen abnormalen Lebensprocess unter langsamer Abschwächung ihrer Lebenskraft wochenlang fortzusetzen. Allmälig gährt sie sich zu Tode, wenn der Zuckergehalt der Nährlösung weiter reicht, als ihre Lebenskraft. Ist dies nicht der Fall, der Zucker der Nährlösung vergohren und die Kraft der Hefe nicht erschöpft, so vermag sie wenigstens 9 Monate lang in dem in 6 geschilderten Zustande lebensfähig auszudauern.
9. Die Hefezelle hat in Nährlösung eine grosse Anziehung zum freien Sauerstoff, sie vermag so in Kohlensäure zu wachsen, welche weniger als $^1/_{6000}$ Volumen freien Sauerstoff enthält, um den Sauerstoff vollständig aufzunehmen. Die Hefe ist durch diese Eigenschaft als ein äusserst feines Reagens auf freien Sauerstoff anzusehen (? d. Red.).
10. Diese Anziehung zum freien Sauerstoff ist eine besondere Eigenthümlichkeit der Hefe, sie kommt den Schimmelpilzen, mit Ausnahme des *Mucor racemosus* und seiner nächsten Verwandten, nicht zu.
11. Durch die starke Anziehung der Hefe zum freien Sauerstoff, verbunden mit ihrer Eigenthümlichkeit, in Flüssigkeiten zu leben, sich sehr schnell zu vermehren und zu wachsen, tritt in den flüssigen Medien, worin die Hefe wächst, leicht Mangel an freiem Sauerstoff und damit die Erscheinung der Gährung ein, wie z. B. in den Brauereien, in der Technik, mit anderen Worten, die Hefe bringt sich selbst in abnormale Lebensverhältnisse.
12. Es lässt sich nachweisen, dass die Hefe unter den geeigneten Umständen bei normaler Ernährung wächst ohne Gährung zu erregen, es lässt sich weiter sicherstellen, dass Gährung ohne Wachsthum der Hefe eintritt.

13. In Nährflüssigkeiten, welche mit ihrer Oberfläche der Luft ausgesetzt sind, erfolgt Wachsthum und Gährung an verschiedenen Stellen zugleich, die Gährung dort, wo der freie Sauerstoff verzehrt ist, das Wachsthum dort, wo er noch vorhanden und von Neuem zutreten kann.
14. Da Wachsthum und Gährung nach der Gegenwart und dem Mangel von Sauerstoff in der Nährflüssigkeit sich ablösende Erscheinungen sind, so ist vom rein theoretischen Standpunkte aus die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass Wachsthum und Gährung eine kurze Zeit in einer Hefezelle zugleich stattfinden können, dass also die wachsende Hefezelle den im Missverhältniss zum gebotenen freien Sauerstoff aufgenommenen Zucker vergähre.

Zum Schluss berührt O. Brefeld noch einige Punkte der Technik der Gährung. Man benutzt in der Technik die Eigenthümlichkeit der Hefe, einen abnormalen Lebensprocess, welcher sich in der Zersetzung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure äussert, eine lange Zeit bis zum Tode fortsetzen zu können; man benutzt sie, weil durch die Vergährung zuckerreiche Säfte von Samen und Früchten schmackhafter und haltbarer werden. Die Hefe ist durch diese Eigenschaft zur Kulturpflanze geworden von immenser Bedeutung. Die genaue Kenntniss der Kultur dieser Pflanze ist gerade ebenso wichtig geworden, wie die Kenntniss des Getreide-, des Kartoffel- und des Weinbaues, und weil man an ihr nur die Fähigkeit der Vergährung des Zuckers benutzt, so ist es in erster Linie nothwendig zu wissen, in welchen Beziehungen die Gährung zu ihrer normalen Lebensthätigkeit steht. Bis zu der hier mitgetheilten Untersuchung wusste man nicht sicher, was Gährung ist, und weil man allgemein mit Pasteur glaubte, dass die Gährung mit dem Wachsthum und der Entwickelung der Hefe zusammenhinge, so war es nicht möglich, zur Praxis, zur Technik bezügliche Fragen klar und richtig zu stellen. Anders steht es jetzt. Man kennt zunächst die Bedingungen, unter welchen sich die Hefe ausschliesslich vermehrt, man hat gesehen, dass dies in einer mit Luft durchtränkten und gesättigten Nährflüssigkeit geschieht. Die Bedingungen für die Vermehrung der Hefe sind hiernach im Princip einfach, aber thatsächlich freilich schwerer zu realisiren. Man weiss, dass die Hefe in Flüssigkeiten mit enormer Energie den freien Sauerstoff anzieht, und es fand sich, dass diese Anziehung anderen Pilzen, welche etwa die Gährung stören können, nicht in der gleichen Weise zukomme. Sie werden folglich in der Flüssigkeit gegen die Hefe unterliegen, dagegen an der Oberfläche derselben zur Entwickelung und zur Herrschaft kommen, weil ihnen hier hinreichender Sauerstoff geboten wird, und werden von der Oberfläche aus ihren störenden Einfluss auf die Hefe geltend machen. Will man also die Hefe in einer Flüssigkeit ungestört vermehren, so muss man die Oberfläche der Flüssigkeit auf ein Minimum reduciren, so gering als eben ausreichend ist, der Athmungskohlensäure und dem Stickstoff der Luft den Ausweg zu gestatten, und muss man dann die zum Leben der Hefe nothwendige gereinigte Luft von unten in geeigneter Weise in die Nährlösung in möglichster Vertheilung hineinpressen. So wird es möglich sein, ohne

Störung Wachsthum der Hefe bei hinreichendem Luftzutritt so zu begünstigen, dass keine Gährung eintritt. — Es wurde ferner ermittelt, dass die Gährung als ein abnormaler Lebensprocess aufgefasst werden muss, welcher mit langsamer Abschwächung der Lebenskräfte schliesslich zum Tode der Hefezelle führt. Es muss hiernach in der Technik daran gelegen sein, möglichst gesunde gährkräftige Hefe, d. h. frisch gewachsene Hefe zum Vergähren zu bringen. Bisher trennt man Wachsthum und Gährung der Hefe nicht von einander. Man verwendet dieselbe Hefe, welche schon einmal Gährung erregt hat, zur Fortsetzung der Kultur und der Gährung. Die Unvollkommenheit dieses Verfahrens leuchtet sofort ein: Die Hefe, welche schon einmal Gährung erregt hat, ist eine kranke, durch die Gährung in ihrer Lebensenergie abgeschwächte Pflanze, man verwendet also zur Kultur einer Kulturpflanze kranke Individuen. Wo geschieht das sonst bei Kulturpflanzen? Ist nicht das Streben, möglichst gesunde kräftige Samen zur Fortpflanzung zu erzielen, das erste Princip jeder Kultur? Wie kann man erwarten, dass kranke Eltern gesunde Kinder zeugen sollen? Der Keim der Schwäche, der Krankheit muss, gesteigert durch stete Wiederholung des Fehlers, nothwendig zur Hinfälligkeit, zur Entartung führen, und die Erscheinungen in den Brauereien, die Aussagen der Brauer bestätigen dies vollkommen. *Deshalb müssen Wachsthum der Hefe und Gährung getrennt werden.* In besonderen Räumen muss man gesunde Saathefe erzeugen, und mit dieser allein die Gährung bewirken, die abgegohrene Hefe aber niemals wieder zur Zucht oder Gährung verwenden. Diese Trennung von Wachsthum und Gährung ist aber noch aus einem anderen, nicht minder wichtigen Grunde geboten. Bekanntlich geschieht die Gährung in den Brauereien und Brennereien in offenen, der Luft mit der ganzen Oberfläche der Flüssigkeit ausgesetzten Bottichen. Gesetzt den Fall, die Hefe, welche man zum ersten Male in einen Gährkübel bringt, wäre von vollständiger Reinheit. Ganz unvermeidlich werden während der Dauer der Gährung, die beim Bier, welches bei sehr niederer Temperatur gährt, 10—12 Tage dauert, durch die grosse Oberfläche der Gährflüssigkeit fremde aller Orten in der Luft verbreitete Pilzsporen in die Kultur kommen. Sie haben vielleicht anfangs einen geringen Wirkungskreis, weil die Hefe sie sehr bedrängt, aber mit der Dauer der Gährung ändern sich die Umstände. Es wird die Flüssigkeit verändert und eine Menge von Alkohol gebildet, den bekanntlich bestimmte, der Gährung durchaus feindliche Pilze, die Essig bildenden Kahmpilze, besonders lieben. Sie werden an der Oberfläche der Flüssigkeit sich ansiedeln und nicht blos direct die Gährung stören, sie werden indirect als Verunreinigung in die Hefe übergehen. Diese schon unrein gewordene Hefe wird nun wieder zur Saat verwendet, der Fehler ist einmal da und daneben besteht die Fehlerquelle fort. Der Fehler wird sich also vermehren mit dem nächsten und den folgenden Processen. Kein Wunder, wenn er endlich als Störung in die Erscheinung tritt, die Gährung nicht mehr normal verläuft! Erscheinungen dieser Art, worüber den Fabrikanten jeder Rath ausgeht, gehören nicht zu den Seltenheiten, durch sie werden grosse Etablissements zeitweise lahmgelegt und was das Schlimmste ist, dergleichen Störungen sind in ihrer Folge

kaum wieder ganz zu beseitigen. Diese wenigen Andeutungen mögen vorerst genügen, die Nothwendigkeit der Trennung von Wachsthum und Gährung der Hefe in je besonderen Anstalten darzuthun.

Wie das Wachsthum der Hefe zu leiten ist, wurde dem Princip nach oben dargelegt; *wie ist nun aber die Gährung zu leiten?* Greift man zurück auf die Erfahrungen der Untersuchung, so ergab sich, dass die Gährung mit dem Wachsthum der Hefe nichts zu thun hat, sie lehrte weiter, dass die Gährung ohne Luftzutritt stattfindet. Wozu also die Vergährung in offenen Bottichen, wenn der einzige Vortheil hier der Luftzutritt sein kann, der im speciellen Falle aber gerade ein Nachtheil ist. Mit neuem Luftzutritt zu der Gährflüssigkeit tritt wieder Wachsthum der Hefe ein, und die Zellen, die wachsen, gähren nicht, folglich wirkt die Luft auf den Verlauf der Gährung störend ein, sie ist ihm antagonistisch. Hieraus folgt, dass die Gährung bei möglichstem Luftabschluss, beim Zusatze hinreichender Menge gesunder gährkräftiger Hefe vor sich gehen muss.

Mit diesen aus wissenschaftlichen Untersuchungen für die Technik abgeleiteten Grundprincipien bei der Gährung steht ein Verfahren der Weinbereitung im grellsten Widerspruche, welches in neuerer Zeit viel von sich reden macht. Das Verfahren besteht darin, dass man a) *den Most der Trauben lüftet*, mit einem Schaufelrade ihn der Art in Bewegung setzt, dass die Luft eine geraume Zeit hindurch mit ihm in möglichste Berührung kommt; dass man b) *während der Gährung des Mostes Luft zutreten lässt* und c) *sogar Luft durch den gährenden Most leitet.* Mit dem Zerquetschen der Beeren kommen die Hefezellen, welche aussen auf der Haut sitzen, in den Traubensaft. Vom Zerquetschen der Beeren bis zum Einfüllen des gepressten Saftes in die grossen Gährfässer vergeht höchstens $^1/_2$ oder 1 Tag, eine Zeit, während welcher durch mehrfaches Umfüllen und Pressen der Saft vielfach mit der Luft in Berührung kommt. Die Gährfässer werden mit dem Safte bis auf 6—8 Liter (je nach der Grösse) leeren Raum angefüllt und der Spund mit einem Zapfen zunächst lose verdeckt. Die Hefe von der Schale der Beeren vermehrt sich von dem Momente an, wo sie in den Saft kommt. Sie verzehrt bei dieser Vermehrung den freien Sauerstoff, welcher in dem Safte gelöst ist. Während höchstens eines Tages bekommt die Flüssigkeit durch vielseitige Berührung mit der Luft vielleicht vollen Ersatz für den von der Hefe aufgenommenen Sauerstoff, später, wenn der Saft auf das Fass gefüllt ist, nur mehr von der Oberfläche aus sehr mangelhaft. Die Vermehrung der Hefe steht nun in Abhängigkeit von dem freien Sauerstoff in der Flüssigkeit, wie aus den Untersuchungen erinnerlich ist. Was wird nun also geschehen, wenn man den Traubensaft peitscht oder mit einem Schaufelrade eine Zeit lang durchlüftet? Es wird sich durch diesen Vorgang die Hefe stark vermehren (nebenbei treten auch noch Veränderungen im Safte ein, er wird etwas dunkler von Farbe und diese dunklere Farbe behält auch später der Wein etc.). Abgesehen von diesen letzteren Veränderungen im Safte selbs besteht also zwischen einem lange gepeitschten und einem nicht anders als durch die gewöhnlichen Manipulationen durchlüfteten Safte der Unterschied, dass die Vermehrung der Hefe eine ungleiche ist, dass in dem gepeitschten

Safte mehr Hefe durch Vermehrung vorhanden ist als in dem anderen. Bis zum Eintritt der Gährung im Most vergehen gewöhnlich 5 bis 6 Tage. Während dieser Zeit vermehrt sich die Hefe auf dem Fasse bis zu dem Punkte, wo an einzelnen Stellen durch Sauerstoffmangel das Wachsthum aufhört und damit die Gährung anhebt. Zwischen dem gelüfteten und dem nicht gelüfteten Safte wird also auch bis zum Eintritt der Gährung der Unterschied nur in der verschieden grossen Menge vorhandener Hefe bestehen. Mit dem Eintritt der Gährung fängt das zweite Verfahren an: Lüften während der Gährung (und im Gegensatze hierzu Absperren der Luft). Wie wir wissen, hat bei der Gährung die Luft keine andere als eine störende Wirkung, sie veranlasst im Allgemeinen die Hefe zum erneuten Wachsthum und da Wachsthum und Gährung, wenigstens bis zum gewissen Grade, Gegensätze sind, zum Aufhören der Gährung. Für den speciellen Fall tritt aber ein anderes Moment von grosser Tragweite hinzu. Wird das Fass luftdicht abgeschlossen mit einem Wasserventil, durch welches die Kohlensäure entweichen, die Luft aber nicht eindringen kann, so ist die ganze Flüssigkeit fortwährend an allen Stellen mit Kohlensäure gesättigt, weil ja oben noch eine dem Wasserdrucke im Ventil entsprechend gespannte Atmosphäre von Kohlensäure vorhanden ist. Sämmtliche durch die Gährung gebildete Kohlensäure muss dadurch in Blasen entweichen, die immer dann in verstärktem Grade aus der Flüssigkeit austreten, wenn das Ventil durch den Druck gehoben wird. Durch diese Blasen wird die Flüssigkeit in continuirliche Bewegung gebracht und die Berührungspunkte der Hefe mit dem noch unzersetzten Zucker nach Möglichkeit vermehrt. Die Gährung wird so eine möglichst energische und vollständige. Die Hefe sinkt nicht eher zu Boden, als bis die ganz gleichmässige Gährung aufhört mit dem Verenden der Hefe. Die Vortheile dieses Verfahrens bedürfen keines Commentars. Gehen wir nun zur Lüftung zurück. Durch die Lüftung wird also erstens ein Wachsthum der Hefe angeregt während der Gährung, welches sie um so viel schwächt als Wachsthum eintritt. Durch die freie Communikation der Gährflüssigkeit mit der Luft wird zweitens ihre vollkommene Sättigung mit Kohlensäure verhindert, dadurch wird weiter das Blasenwerfen geschwächt, die Bewegung in der Flüssigkeit gelähmt. In Folge mangelnder Bewegung kommt die Hefe, die ihrer Schwere nach sich leicht senkt, nicht mit dem Zucker in hinreichende Berührung, der ganze Process der Gährung wird abgeschwächt und was noch schlimmer ist, die Hefe gährt sich endlich nicht zu Tode. Die gesteigerte Vermehrung der Hefe durch Peitschen des Saftes wird also durch das zweite Verfahren, Lüftung bei der Gährung, vollständig wieder aufgehoben; werden also beide Verfahren zusammen angewendet, so thut man dasselbe, „als wenn man Jemanden vorne in's Haus hinein komplimentirt, um ihn hinten wieder hinaus zu werfen". Das erste Verfahren für sich hat einen bestimmten Sinn, wird es mit dem zweiten verbunden, so wird es zum Unsinn. Es kommt nun hinzu, dass man dadurch, dass zwei entgegengesetzte Verfahren, die sich in ihrer Wirkung aufheben, in Anwendung kommen, eine indirecte Fehlerquelle von grosser Bedeutung einführt. Im normalen Verfahren gährt sich die Hefe zu Tode und mit dem Abstrich des Weines ist

alles Leben erloschen. Hier aber, wo man erst die Hefe vermehrt, um sie dann am Gähren zu hindern, bleibt die Hefe lebendig, sie scheidet fortwährend organische Substanzen aus, welche dem Wein seine Haltbarkeit rauben, sie kommt fast unvermeidlich bei Erschütterungen in den Wein, wächst beim erneuten Luftzutritt aus und so treten Nachgährungen, Störungen beim Aufbewahren ein, der Wein kann mit einem Wort keine Haltbarkeit besitzen. Im dritten Falle der Lüftung leitet man Luft durch den Most. Durch diese Einleitung wird das Wachsthum noch mehr befördert, freilich gleichzeitig auch die Bewegung in der Flüssigkeit gesteigert, die aber überflüssig ist, weil sie beim Luftabschluss von selbst eintritt.

Die Frage, warum es sich beim Lüften überhaupt, d. h. beim Lüften des Mostes (nicht während der Gährung, da muss es unter jeder Bedingung vermieden werden) handeln kann, ist einfach die: Kann sich die von den Schalen der Beeren stammende Hefe während der Vorgänge des Kelterns und Pressens so weit vermehren, als nothwendig ist, um mit der im Fass selbst eintretenden Vermehrung eine hinreichende Vergährung des Saftes bis zur normalen Weinbildung zu leisten, oder ist dies nicht der Fall? Trifft das letztere zu, so ist eine Lüftung des Mostes bis zur Gährung licirt, um dadurch die Hefe zu vermehren. Lüftung bei der Gährung hebt diese Wirkung wieder auf und muss nothwendig den Wein krank machen. Diese Frage kann allein durch die Praxis entschieden werden, durch die Erfahrung nämlich, dass ohne Lüften des Mostes vor der Gährung und durch Gährung bei Luftabschluss vollkommene Weinbildung eintritt. Die Versuche, die der Verf. im königl. Hofkeller in Würzburg ausführte, lehrten, dass die Hefe (ohne Lüftung des Saftes) hinreicht, um vollständige Weinbildung zu bewirken, sie gährt sich zu Tode und damit werden dem Weine keine sonst von noch lebenden Zellen ausgehenden, organischen und leicht zersetzbaren Substanzen zugeführt, alles Leben im Wein ist völlig erloschen. Der abgelagerte Wein enthält also auch keine zersetzbaren Stoffe und keine belebenden Pilzkeime, er ist in jeder Kellertemperatur haltbar. Verf. hat sich überzeugt, wie der in Flaschen länger als ein Jahr aufgespeicherte Wein im Hofkeller nicht eine Spur eines Absatzes enthielt, wie auch beim Umdrehen der gelagerten Flaschen, beim Spielenlassen der mit eingeschlossenen Luftblase an der niedrigsten Stelle nicht ein im hellsten Lichte erkennbares Stäubchen oder Flöckchen aufgescheucht werden konnte.

Noch auf zwei andere, ebenso interessante, als für die Technik wichtige Punkte lenkt der Verf. die Aufmerksamkeit hin. — Es ist eine allbekannte Thatsache, dass man an Kulturpflanzen durch Zuchtwahl diejenigen Eigenthümlichkeiten besonders begünstigen und entwickeln kann, die den verschiedenen Kulturzwecken, der praktischen Verwendung der Pflanze oder besonderer Pflanzentheile entsprechen, Verf. braucht hier nur kurz an die verschiedenen Gemüsepflanzen, an die Zuckerrübe und ihren Gehalt an Zucker etc. zu erinnern. Sollte dies nicht bei der Hefe, einer Kulturpflanze zur Bier- und Branntweinbereitung, ebenso möglich sein? Dies kann wohl keinem Zweifel unterliegen; aber freilich bei den jetzigen Kulturmethoden, wo Wachsthum und Gährung getrennt sind, war hieran nicht zu denken,

auch konnte die Frage nicht eher rationell gestellt und verfolgt werden, als bis man klar darüber geworden war, in welchem Verhältnisse die Gährung zum normalen Leben steht. Welche Vorzüge der Hefe kann man denn etwa bei einer Zuchtwahl besonders berücksichtigen, um sie für die Gährung geeigneter zu machen? Bei der Bereitung des Bieres ist es von besonderem Werthe, eine möglichst schnelle Klärung des Bieres, ein Senken der Hefe zu erreichen: *die Schwere ist also ein besonderer Vorzug an der Hefe.* Welche Hefe besitzt nun aber die grösste specifische Schwere? Mit der Gährung wird die Hefe um so leichter, je weiter sie vergährt, je mehr ihre Lebensenergie abgeschwächt ist. Die gesunde Hefe setzt sich also am schnellsten ab. Aber auch unter der gesunden Hefe macht sich nach ihrer Grösse ein grosser Unterschied geltend. Unter runden Körpern verschiedener Grösse, aber sonst gleicher specifischer Schwere senkt sich der grosse unverhältnissmässig schneller, um so schneller, je grösser er ist, weil die Fläche des Widerstandes, welchen der schwere Körper dem flüssigen Medium bietet, worin er untersinkt, mit seiner Grösse abnimmt. Kurz gesagt, es wird sich offenbar die grosse Hefe schneller senken, wie kleine, auch dann, wenn ihre specifische Schwere sonst dieselbe ist. Man muss folglich möglichst grosse Hefezellen für die Biergährung zu gewinnen suchen, weil sie die schwersten sind. In der Praxis ist es allgemein gebräuchlich, Körper gleicher Beschaffenheit, aber ungleicher Grösse durch Schlemmen zu trennen. Im Wege eines geeigneten Schlemmverfahrens wird man ebenso gut Hefe wie andere Körper ihrer Grösse nach trennen können. Man wird speciell bei der Hefe durch Schlemmen nicht nur die Schwächlinge, die kranken Individuen trennen, man wird besonders grosse schwere Zellen für die Zucht leicht gewinnen können. Wird das Verfahren stets beobachtet und rationell fortgesetzt, so muss nothwendig die Kulturpflanze allmälig vollkommener und grösser werden, da immer nur die *zufällig grossen* und die schwersten Zellen allein zur Fortpflanzung kommen. Verf. hat im Kleinen Versuche gemacht, die sehr gute Resultate gaben. Freilich stellen sich in der Praxis beim Schlemmen grosse Uebelstände ein. Wenn das Wasser nicht nahezu 0^0 oder einige Grade über 0^0 hat, setzt sich die Hefe nicht ab und das Schlemmen ist unmöglich. Aber bei der Abkühlung ballt sie sich und sondert sich so nicht nach ihrer Grösse.

Beim Wein gährt die Hefe ganz aus, beim Bier gährt sie nur theilweise ab, eine sehr beschränkte Vergährung der Flüssigkeit ist das Ziel der Bestrebungen und oft schwierig zu erreichen, wenigstens so zu erreichen, dass der Geschmack ein ganz reiner ist. Man weiss nun, dass die Gährung ein abnormaler Lebensprocess, eine pathologische Erscheinung ist, die mit sistirtem Wachsthum (durch Sauerstoffmangel) beginnt und wochenlang bis zum Tode der Hefe fortdauert. Sind denn nun aber die Krankheitserscheinungen, die Gährung während der ganzen Dauer des Processes bis zum Ableben dieselben? Höchst wahrscheinlich sind sie es nicht, und ist dies nicht der Fall, so müssen die Produkte der Gährung, welche in das Getränk übergehen, mit der Fortdauer des Vorganges andere werden, und als solche auf den Geschmack des Getränkes von wesentlichem Einflusse sein. Es ist also

gewiss nicht einerlei bei der Bereitung des Bieres, in welchem Verhältniss die Masse der Hefe zur Masse der Gährflüssigkeit steht. Bei derselben Menge Hefe schreitet der Process der Zersetzung in den Hefezellen doppelt so weit fort, als bei der ganzen, das Getränk muss hier aller Wahrscheinlichkeit nach ein verschiedenes sein. An die rein wissenschaftliche Frage den Process der Gährung in seinen einzelnen Abschnitten zu prüfen, knüpft sich folglich die praktische Frage, zu erfahren, welchen Einfluss die einzelnen Abschnitte auf die Qualität des Getränkes haben.

M. Traube[1]) bespricht das Verhalten der Alkoholhefe in sauerstoffgasfreien Medien mit Bezug auf vorstehende Arbeit. Die wesentlichsten Ergebnisse dieser Untersuchung sind folgende: 1) Hefekeime entwickeln sich ohne freien Sauerstoff selbst in dem ihrer Entwickelung günstigsten Medium, in Weintraubensaft, nicht. 2) Dagegen vermag sich entwickelte Hefe, wie Pasteur richtig behauptet (die entgegengesetzte Behauptung Brefeld's ist unrichtig), auch ohne Anwesenheit jeder Spur von Sauerstoff in geeigneten Medien zu vermehren. 3) Die Behauptung Pasteur's, dass die Hefe bei Ausschluss der Luft den zu ihrer Vermehrung nöthigen Sauerstoff aus dem Zucker entnehmen könne, ist unrichtig, denn ihre Vermehrung hört auf, wenn auch der bei Weitem grösste Theil des Zuckers noch unzersetzt ist. Es sind die beigemengten Eiweisskörper, die die Hefe bei Ausschluss der Luft zu ihrer Vermehrung verwendet. 4) In reiner Zuckerlösung verursacht Hefe alkoholische Gährung auch bei Abwesenheit jeder Spur von Sauerstoff und ohne sich hierbei zu vermehren. Die Behauptung Pasteur's, die Gährung des Zuckers sei an den Process der Organisation der Hefe geknüpft, ist unrichtig. 5) Während Weintrauben bei Ausschluss der Luft Alkohol aus ihrem Zucker erzeugen, auch wenn sie stark verletzt sind, hat der ausgepresste Saft diese Eigenschaft nicht mehr. 6) Hieraus ist aber nicht mit Nothwendigkeit zu schliessen, dass die alkoholische Gährung ein vitaler, von der Lebensthätigkeit der Zellen abhängiger Process sein müsse. O. Brefeld[2]) beharrt bei seinen früheren Ansichten, worauf ihm M. Traube[3]) in einer Weise antwortet, die an Entschiedenheit nichts zu wünschen übrig lässt.

Auch J. Moritz[4]) giebt seine Meinung über die vorliegende Frage ab und weist auf Grund ausführlicher Untersuchungen die von Brefeld ausgesprochenen Ansichten als auf einem Irrthum beruhend zurück. Hefenwachsthum und Gährung stehen in der That in einer gewissen directen Proportionalität zu einander. Die vorstehende Notiz veranlasst O. Brefeld[5]),

1) M. Traube, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 872; Chem. Centralbl. 1874 p. 535; Chemic. News 1874 XXX Nr. 774 p. 144.

2) O. Brefeld, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1067.

3) M. Traube, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1757.

4) J. Moritz, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 156; Chem. Centralbl. 1874 p. 265; Chemic. News 1874 XXIX Nr. 753 p. 197; Americ. Chemist 1874 IV Nr. 12 p. 471.

5) O. Brefeld, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 281; Chem. Centralbl. 1874 p. 265.

die Resultate seiner Untersuchungen nochmals ausführlicher, als dies früher geschehen ist, mitzutheilen, und er äussert sich gegen Moritz, wie folgt: „Die von Hrn. J. Moritz erhobenen Einwendungen und die Deutung seiner beiden Versuche gegenüber den hier mitgetheilten, im Wege neuer und wissenschaftlich exacter Methode gefundenen Thatsachen beweisen, dass derselbe meine Arbeiten ebenso oberflächlich gelesen, als unrichtig verstanden hat. Ich würde sie ignorirt haben, wenn ich sie nicht in einer wissenschaftlich so hoch stehenden Zeitschrift angetroffen hätte und darum annehmen durfte, in der Mittheilung des wahren Sachverhaltes, unter Hinweis auf meine ausführlichen Publikationen, dem Interesse der Zeitschrift und ihres zahlreichen Leserkreises zu dienen." Auf diese allerdings etwas starke Entgegnung antwortet J. Moritz[1]) in entsprechender Weise. Adolf Mayer[2]) bespricht gleichfalls die Brefeld'schen Arbeiten. Nach seiner Ansicht hat letzterer bewiesen, dass der Bierhefepilz nur wächst, so lange man ihm freien Sauerstoff zur Verfügung stellt und dass er Gährung zu erregen im Stande ist, wenn man ihn von diesem Elemente abschliesst. Der andere Beweis, dass athmende und sprossende Zellen schlechthin keine Gährung der umgebenden Zuckerlösung erregen, schien ihm nicht entgültig entscheidend. Friedr. Mohr[3]) sucht auf Grund älterer Thatsachen, sowie durch die bei der Weingährung und Biergährung gemachten Erfahrungen den Beweis zu führen, dass die von Brefeld über die Alkoholgährung aufgestellten Sätze falsch sind, namentlich der, dass die Hefe zu ihrer Entwickelung Sauerstoff brauche.

M. Traube[4]) lieferte Beiträge zur Theorie der Fermentwirkungen. In seiner Abhandlung „Theorie der Fermentwirkungen" (Berlin 1858) erklärte Verf. die Wirkung der Hefe und ähnlicher Fermente durch ihre Anziehung zum Sauerstoffe. Von dieser Erklärung ausgehend, vermuthete er, dass auch anorganische, mit Anziehung zum Sauerstoffe begabte Substanzen unter Umständen eine ähnliche Wirkung, wie Hefe, auf den Zucker müssten ausüben können. Eine Reihe von Versuchen mit derartigen Körpern bei verschiedenen Temperaturen führte in der That zu dem Ergebnisse, dass Platin im Zustande feinster Vertheilung, als Platinmohr, bei einer Temperatur von ca. 150—160° Zucker in wässeriger Lösung spaltet. Es bildet sich einerseits reine Kohlensäure, andererseits ein flüchtiger, in seinem Geruche an Essigäther erinnernder Körper, der in Wasser reichlich löslich ist, durch Chlorcalcium in Form eines specifisch leichteren Oeles daraus abgeschieden wird und mit Jod und Kali die bekannte Jodoform-Reaktion zeigt. Ohne Gegenwart von Platinmohr erleidet der Zucker in wässeriger Lösung eine solche Spaltung nicht, sondern giebt einer

1) J. Moritz, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 434.

2) Adolf Mayer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 579; Americ. Chemist 1874 V Nr. 5 p. 189.

3) Fr. Mohr, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1421: Chem. Centralbl. 1874 p. 758.

4) M. Traube, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 115; Chem. Centralbl. 1874 p. 265; Chemic. News 1874 XXIX Nr. 750 p. 165.

noch höheren Temperatur (bei ca. 170—180°) ohne Gasentwickelung einen Niederschlag in Form schwach gebräunter, sehr dünner und darum häufig irisirender Häute, denen sich bei noch weiter gehender Erhitzung lösliche tiefbraune, caramelartige Produkte beigesellen.

Heinr. Struve[1]) giebt gleichfalls Beiträge zur Gährung. Nachdem in neuerer Zeit verschiedene Arbeiten über Gährung ausgeführt wurden und namentlich nach der Mittheilung von Traube hält es der Verf. für geboten, an eine von ihm und Döpping[2]) schon im Jahre 1847 veröffentlichte Untersuchung zu erinnern. Das Resultat derselben war: „Die Gährung der Trauben wird nicht durch die Hefenzellenbildung bedingt; diese ist nur eine secundäre Erscheinung, die hervorgebracht wird durch die Einwirkung der Luft auf den Traubensaft. Die Gährung des Traubensaftes erfolgt auf gleiche Weise in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, wie in einer von Kohlensäure.“ Moritz Traube[3]) erkennt den in der vorigen Mittheilung von Struve und Döpping erhobenen Prioritätsanspruch insofern an, als sie die ersten waren, die eine alkoholische Gährung der Traube ohne Hefe chemisch und mikroskopisch sicher festgestellt haben. Allein nicht der Traubensaft gährt ohne Hefe, wie diese meinen, sondern blos die unversehrten Trauben oder die unversehrten Parenchymtheile derselben.

Schützenberger[4]) bespricht die Absorption von Sauerstoff durch Hefe. Bereits bei einer früheren Untersuchung, die Verf. gemeinschaftlich mit Quinquaud ausgeführt hat, wurde beobachtet, dass Bierhefe Sauerstoff absorbirt. In Fortsetzung dieser Untersuchungen vertheilte er Hefe in lufthaltigem Wasser bei einer Temperatur von 35—40° und liess dieselbe 24 Stunden lang darin verweilen. Nach dieser Zeit wurde die Flüssigkeit, welche frei von jedem fauligen Geruche war, filtrirt und concentrirt; sie hinterliess einen braunen Rückstand, welcher durch Geruch und Aussehen an Fleischextract erinnerte und sehr reich an stickstoffhaltigen Substanzen war. Mit Bestimmtheit konnten darin Tyrosin, Leucin und krystallisirbare Substanzen nachgewiesen werden, welche dem Kreatin, dem Sarkin und dem Xanthin nahe stehen. Bemerkt wird ferner, dass die Extractmenge, welche die Hefe nach der beschriebenen Behandlung giebt, beträchtlich grösser ist, als die aus frischer Hefe. Uebrigens tritt die Umwandlung unlöslicher Albuminate in lösliche auch durch blosse Maceration der Hefe in Wasser, ohne Agitation mit Sauerstoff, ein, und es bleibt noch zu entscheiden, welche Rolle der Sauerstoff hierbei spielt. Später theilt der Verf. seine Resultate ausführlicher mit. 100 Grm. frischer Hefe, welche

---

1) Heinr. Struve, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1327; Chem. Centralbl. 1874 p. 774.

2) Petersb. Acad. Bullet. VI p. 145; Journ. für prakt. Chemie XLI p. 255; Pharm. Centralbl. 1847 p. 713.

3) Moritz Traube, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1402; Chem. Centralbl. 1874 p. 774.

4) Schützenberger, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 1 p. 2; Nr. 5 p. 194, 204; Chemic. News 1874 XXIX Nr. 750 p. 164; Chem. Centralbl. 1874 p. 298; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 192.

30 Grm. Trockensubstanz enthielten, traten an siedendes Wasser 8 Grm. lösliche Substanzen ab, während nach der Digestion ungefähr 18 Grm. gelöst werden. Aus der Lösung konnten folgende Körper isolirt werden: Arabin, Tyrosin, Leucin, gemengt mit einer schwefelhaltigen Substanz, welche auch durch wiederholte Krystallisationen nicht davon zu trennen war; Xanthin, Guanin, Sarkin und Carnin. Nach Abscheidung aller dieser Stoffe blieb ein unkrystallisirbarer Syrup zurück, welcher nicht weiter untersucht wurde. Es folgt aus diesen Bestimmungen, dass die Extractivstoffe der Hefe zum Theil von den ihr enthaltenen unlöslichen stickstoffhaltigen Verbindungen herrühren. Diese Veränderung ist das Resultat einer physiologischen Thätigkeit der Hefe, welche auch, wenngleich mit geringerer Intensität bei Gegenwart von Zucker oder Sauerstoff von Statten geht. Gautier[1]) bemerkt in Bezug auf diese Mittheilung, dass er ähnliche Beobachtungen bereits im Jahre 1866 gemacht habe. Diesen zufolge erleide *Eiweiss* bei Gegenwart von Wasser eine Veränderung und unter den Produkten finden sich Leucin, Hypoxanthin und ein Körper, welcher die allgemeinen Eigenschaften der Cellulose besitzt. A. Bechamp[2]) reclamirt die Priorität der Angaben Schützenberger's über die Produkte, welche die Bierhefe beim Aufbewahren unter Wasser liefert.

L. Pasteur[3]) bespricht die Erzeugung von Hefe in einer zuckerhaltigen Lösung mineralischer Salze. Verf. hat in früherer Zeit durch verschiedene Versuche, die er für entscheidend hielt, dargethan, dass sich bei der alkoholischen Gährung nicht nur kein Ammoniak bildet (was man früher glaubte), sondern auch das Ammoniak, zu gährenden Säften hinzugefügt, verschwindet, um an der Bildung der Hefezellen theilzunehmen. Er hat ferner gezeigt, dass die Alkoholhefe sich in reiner Zuckerlösung, der man ein Ammoniaksalz und Hefeasche oder alkalische und erdische Phosphate zugefügt hatte, vermehrt. Dieser Ansicht ist von Liebig widersprochen worden, dem die Versuche von Pasteur nicht überzeugend erschienen. In der That war es Letzterem bisher auch nicht gelungen, auf genanntem Wege eine reine Alkoholgährung hervorzurufen; es entstanden in solchen zuckerhaltigen Lösungen von Mineralsalzen in der Regel weit leichter Bakterien, Milchsäurehefe und andere niedere Wesen als Bierhefe selbst. Liebig hat in seiner Arbeit über die Alkoholgährung die Ansichten Pasteur's eingehend behandelt und Pasteur seinerseits hat darauf erwiedert, indem er namentlich hervorhob, dass er sich anheischig mache, Versuche zur Unterstützung seiner Ansicht vor einer zu ernennenden Commission auszuführen. Jetzt theilt er mit, dass er, nachdem es ihm gelungen, reine Hefe darzustellen, mit solcher in einer Zuckerflüssigkeit der beschriebenen Art auch eine reine Alkoholgährung zu erzeugen im Stande ist. Er zeigte der Akademie eine gährende Flüssigkeit, welche durch Auflösen von reinstem Candis-

1) Gautier, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI p. 194.
2) A. Bechamp, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 361.
3) L. Pasteur, Compt. rend. LXXVIII p. 213; Chem. Centralbl. 1874 p. 121.

zucker unter Zusatz von etwas Hefeasche und einem Ammoniaksalze, sowie einer ganz geringen, so zu sagen unwägbaren Spur reiner Hefe hergestellt war. Die Gährung war in vollem Gange: Hefe hatte sich schon in ganz beträchtlicher Menge gebildet; der Zucker war zum grössten Theile verschwunden und keinerlei andere als Alkoholgährung war eingetreten. Auf diesem Wege lassen sich beliebig grosse Mengen Zucker in Alkohol umwandeln, und alle Hefe, die dabei entsteht, kann den Stickstoff, den Phosphor und den Schwefel, den sie enthält, nur aus den mineralischen Substanzen gezogen haben. Hiernach ist, wie Verf. meint, bewiesen, dass die Alkoholgährung correlativ mit der Ernährung und dem Lebensprocesse der Hefe verläuft. — Zugleich macht Verf. dieses Resultat gegen Trécul geltend, welcher mit Anderen eine Umwandlung der Hefe in *Penicillium glaucum* annimmt. A. Trécul[1]) macht in Bezug auf den letzten Punkt einige Bemerkungen.

O. Nasse[2]) theilt gleichfalls Einiges über die Fermente mit. v. Wittich hat früher gefunden, dass Fibrin Pepsin absorbirt, so dass es durch Waschen mit Wasser nicht entfernt werden kann, aber in Wirkung tritt, sobald die so mit Pepsin beladene Fibrinflocke in verdünnte Salzsäure gebracht wird. Sie löst sich alsdann unter Freiwerden von Pepsin und Bildung von Pepton auf. Diese Angaben sind von Ebstein und Grützner bestätigt. Verf. erklärt sich gleichfalls damit einverstanden, ist jedoch der Ansicht, dass es sich hierbei nicht um eine mehr mechanische Wirkung, sondern um eine wirkliche chemische Verbindung handele. Er hat gefunden, dass in derselben Weise geronnenes Eiweiss das Pankreasferment, gequollenes Amylum Ptyalin fixirt. Durch Auswaschen mit eiskaltem Wasser lässt sich das gequollene Amylum vollständig von Zucker befreien. Digerirt man es dann mit Wasser bei 30—40^0, so tritt reichliche Zuckerbildung ein unter Freiwerden des Fermentes. H. Hoffmann[3]) stellt in einem kritischen Referate die neueren Arbeiten über Fermentpilze zusammen.

E. Schuhmacher[4]) lieferte Beiträge zur Morphologie und Biologie der Alkoholhefe. Reess[5]) hat bekanntlich vor einigen Jahren nachgewiesen, dass die Hefe sich nicht ausschliesslich durch Sprossung fortpflanzt, sondern dass bei Cultur der Hefe auf festen Substraten im feuchten Raume durch endogene Bildung neue Zellen entstehen, welche von ihm als Ascosporen angesehen werden. Wenn sich diese Auffassung auch mit Recht bekämpfen lässt, so steht doch fest, dass sich die Hefe unter Umständen auch durch freie Zellbildung vermehrt, wodurch ein neues Kriterium für diesen Organismus gegeben ist. Die Resultate von Reess beziehen sich wohl auf Bier-, nicht aber auf Branntweinhefe, welche letztere er als eine

---

1) A. Trécul, Compt. rend. LXXVIII p. 217.
2) O. Nasse, Med. Centralbl. 1874 p. 543; Chem. Centralbl. 1874 p. 535.
3) H. Hoffmann, Archiv der Pharm. I p. 414; Chem. Centralbl. 1874 p. 379.
4) E. Schuhmacher, Wiener Anzeiger 1874 p. 122; Chem. Centralbl. 1874 p. 518.
5) Jahresbericht 1869 p. 425.

Culturvarietät von *Saccharomyces cerevisiae* Meyen ansieht. Diese Aussage ist indess nur als eine Vermuthung aufzufassen, da Reess über diese Hefeart keine eingehenderen Versuche angestellt hat. Der Verf. constatirte, dass sich auf gewissen, im feuchten Raume lange haltbaren Substraten, namentlich auf frischen, angeschnittenen Kartoffeln auch aus den Zellen der Branntweinhefe (Presshefe) die fragliche Ascusform erziehen lasse. Die „Ascosporen" erscheinen in der Regel erst nach Wochen, während sie bei der Bierhefe schon nach einigen Tagen fertig gebildet sind. Die zweite Frage, mit deren Lösung sich der Verf. beschäftigte, betrifft die Widerstandsfähigkeit der Hefe gegen Kälte und Wärme[1]). Schon Cagniard-Latour und später Melsens[2]) haben beobachet, dass Hefe, die einer Temperatur von —60° bis —91° ausgesetzt war, ihre Kraft, Gährung zu erregen, nicht gänzlich eingebüsst hatte. Da aber andere Forscher beobachtet hatten, dass auch das Ferment der todten Hefe eine — freilich nur begrenzte — Zuckermenge zur Vergährung bringen kann, so folgt aus diesen Resultaten nicht nothwendig, dass die Hefe die Einwirkung der niedrigen Temperatur überlebt hatte, sondern es musste zur Entscheidung dieser Frage noch die Fortpflanzungsfähigkeit der abgekühlten Hefe constatirt werden. Der Verf. hat nun, wie Wiesner in einer der letzten Sitzungen der Wiener Akademie mittheilte, gefunden, dass selbst eine Hefe, welche der niedrigsten Temperatur ausgesetzt war, die er überhaupt erzielen konnte (—113° C., durch eine Mischung von fester Kohlensäure und Aether unter der Luftpumpe hervorgebracht), in Zuckerlösungen gebracht, wieder Aussprossungen trieb, mithin vegetirte. Es zeigt sich hierdurch wieder die grosse Lebenszähigkeit der Hefe. Im trockenen Zustande erträgt sie Stunden lang 100° C. (Wiesner), kurze Zeit hindurch 130° C. (nach M. Manassein), und sie behält ihr Leben, wenn sie in eine Temperatur von —113° C. gebracht wird.

Um Bierhefe zu conserviren, wendet Coppin[3]) das Gefrieren derselben an. Beim Gebrauche vertheilt man sie in lauwarmem Wasser, zu welchem man 1 Proc. Essigsäure gesetzt hat.

J. V. Divis[4]) schildert die Erzeugung von Presshefe aus Bierhefe. Die gewöhnliche Bierhefe besitzt einen bitteren, unangenehmen Geschmack und Geruch, eine schmutziggelbe Farbe und verdirbt leicht; deshalb eignet sie sich nicht zur Bereitung feiner weisser Backwaaren; andererseits macht ihr grosser Gehalt an Wasser selbst den Transport in Branntweinbrennereien beschwerlich. Verf. hat daher Versuche zur Erzeugung von Presshefe aus der Bierhefe angestellt und ist dabei zu folgendem Verfahren

1) Emil Schuhmacher, Naturforscher 1874 Nr. 37; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1245.

2) Jahresbericht 1870 p. 426.

3) Coppin, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 11 p. 527.

4) J. V. Divis, Zeitschrift für Industrie 1874 p. 217; Industrieblätter 1874 Nr. 24 p. 206; Polyt. Centralbl. 1874 p. 269; Chem. Centralbl. 1874 p. 288.

gelangt. Frische Bierhefe wird mit der 6- bis 8fachen Menge reinen, möglichst kalten Wassers, welchem ein wenig kohlensaures Ammoniak zugesetzt wurde, vermischt, tüchtig umgerührt und dann in einem weiten, jedoch niedrigen Bottiche ruhig stehen gelassen. Die oben sich ansammelnde Flüssigkeit, welche die Verunreinigungen aufgelöst enthält, wird entweder durch vorsichtiges Neigen des Bottiches abgegossen oder durch Oeffnungen in der Wand des Bottiches, welche mit Stopfen verschliessbar sind, abgelassen, worauf neuerdings frisches Wasser zugegossen wird. Nach abermaligem Durchrühren wird die verdünnte Hefe in Filterpressen gedrückt. (Auf der Wiener Ausstellung befanden sich hierzu bestimmte Pressen.) Der flüssige, schmutzig gefärbte, übelriechende Theil fliesst ab, während zwischen den Presstüchern eine je nach dem Wunsche des Erzeugers mehr oder weniger consistente Hefenmasse zurückbleibt, welche mit wenig Stärkemehl und Malzmehl gemischt und in die Form der Getreidehefe verarbeitet wird, von welcher sie sich fast gar nicht unterscheidet, während sie bedeutend billiger ist. Manche Sorten von Bierhefe setzen sich nur ungemein schwierig ab; in diesem Falle kann nachgeholfen werden mit Stückchen von Eis und grösseren Mengen von Wasser oder mit etwas Alaun, den man jedoch erst nach dem ersten Aussüssen in Anwendung bringt. Selbstverständlich muss dann noch zum dritten Male ausgewaschen werden. Merkwürdiger Weise finden die Filterpressen bei den böhmischen Brauern noch wenig Beachtung; so weit dem Verf. bekannt, wendet dermalen nur H. Jelinek in Pilsen sie an. Das oben angegebene Reinigungsverfahren wurde vom Verf. bereits in mehreren Brauereien des nördlichen Böhmens eingeführt und hat sich vollständig bewährt.

Traube und Gscheidlen[1]) geben Beiträge zur Theorie der Verwesung. Ueber die Ursache der Fäulniss sind zwei Hypothesen aufgestellt worden: 1. v. Liebig, welcher sie davon herleitet, dass, wenn die Lebenskraft die organischen Verbindungen zu beherrschen aufgehört hat, der Stickstoff der Eiweisskörper vermöge seiner Affinität zum Wasserstoffe das Wasser unter Ammoniakbildung zersetzt; 2. Schwann, welcher die Fäulniss der Wirkung mikroskopischer Organismen zuschreibt, die man in allen fauligen Stoffen findet. Obgleich die erste namentlich unter den Chemikern noch viele Anhänger zählt, so ist doch nur die letztere als die allein richtige zu betrachten. Es erleiden nämlich die leichtest zersetzbaren Körper wie Blut, Muskeln, Speichel, Harn, Eiweiss, Eigelb, Eiter, auch ohne vorher gekocht zu sein, selbst bei Anwesenheit von Sauerstoff keine Fäulniss, wenn man Sorge trägt, den Zutritt organischer Keime von aussen her abzuhalten — ein Beweis, dass den Eiweisskörpern an sich die Fähigkeit der Selbstzersetzung abgeht. Es wurde näher auf die Burdon-Sanderson'schen Versuche eingegangen, welche darthun, dass die die Fäulniss der Thierstoffe verursachenden Mikrozoen — die Bakterien — nicht, wie man bisher annahm, hauptsächlich aus der Luft stammen, sondern vorzugsweise im Wasser vorhanden sind und an der Oberfläche aller Gegenstände haften. Auf Grund

---

1) Traube und Gscheidlen, Augsburger Allgem. Zeit. 1874; Dingl. Journ. CCXII p. 352; Polyt. Centralbl. 1874 p. 863; Chem. Centralbl. 1874 p. 735.

dieser Erfahrungen haben die Verff. ein sehr einfaches, für ihre weiteren Untersuchungen sehr förderliches, vom Referenten näher beschriebenes Verfahren aufgefunden, Blut direct aus den Blutgefässen unter Abhaltung von aussen zutretender Bakterienkeime in Glasröhrchen aufzufangen. In solchen Glasröhrchen fault normales Blut selbst nach Monaten nicht. Nachdem festgestellt ist, dass die Fäulniss nur von der Einwirkung von Mikrozoen herrührt, ist auch die oft aufgeworfene, bisher unbeantwortet gebliebene Frage nach der Ursache der Widerstandsfähigkeit lebender Organismen gegen die Fäulniss — die Frage: „*Animal cur vivit et non putrescit?*" — in ein neues Stadium getreten. Diese Widerstandsfähigkeit kann nur darin ihren Grund haben, dass die der beständigen Einwirkung jener überall verbreiteten Bakterien ausgesetzten Thierorganismen antiseptische Eigenschaften, d. h. die Fähigkeit besitzen, jene mikroskopischen Wesen und deren Keime zu vernichten. Während man bisher meist von der Voraussetzung ausgegangen war, dass faule Stoffe auch auf die Organismen septisch wirken müssten, haben die Verff. umgekehrt die Frage zu beantworten gesucht: ob und inwieweit die lebenden Thierorganismen in ihrem Leibe Fäulniss-Bakterien zu vernichten im Stande sind. Die Versuche ergaben Folgendes: 1. Warmblüter (Kaninchen und Hunde, namentlich letztere) vertragen die Injection erheblicher Mengen bakterienhaltiger Flüssigkeiten ins Blut ohne dauernden Nachtheil. Durch diese Thatsache allein schon ist erwiesen, dass lebende Organismen sich gegen Fäulnissbakterien wesentlich anders verhalten als todte, welche durch die kleinsten Mengen jener Mikrozoen durch ihre ganze Masse hindurch in Fäulniss versetzt werden. 2. Arterielles Blut nach der oben erwähnten Methode einem Kaninchen entnommen, welchem 24 oder 48 Stunden vorher $1^1/_2$ Kubikcentim. bakterienhaltiger Flüssigkeit in die Jugularis injicirt worden waren, faulte selbst nach Monaten nicht — ein Beweis, dass die injicirten Bakterien innerhalb der kurzen Zeit bereits vernichtet waren. 3. Die Fähigkeit, Fäulnissbakterien unwirksam zu machen, besitzt das circulirende Blut nur bis zu einem gewissen Grade. Injection sehr grosser Bakterienmengen ins Blut überdauern Kaninchen und Hunde meist kaum 24 bis 48 Stunden. In dem kurz vor dem Tode entnommenen Blute sind dann nach obiger Methode Keime von Fäulnissbakterien nachzuweisen. 4. Welchen Bestandtheilen oder Eigenschaften das lebende Blut die Fähigkeit verdankt, Fäulnissbakterien zu vernichten, gelang den Verffn. trotz zahlreicher Versuche nicht zu ermitteln. Vermuthlich ist es der ozonisirte Sauerstoff der Blutkörperchen, welchem (ähnlich wie dem energisch wirkenden Sauerstoffe des übermangansauren Kalis) diese Eigenschaft zukommt. Gewöhnlicher (inactiver) Sauerstoff befördert, wie darauf bezügliche Versuche ergaben, die Fäulniss ungemein. 5) Nach den mitgetheilten Versuchen sind die Fäulnissbakterien nicht jene inficirenden Giftstoffe, die man bisher für so gefährlich ansah. Sie sind ihrer Wirkung nach wesentlich verschieden von den contagiösen Bakterien, welche z. B. den Milzbrand, die Pocken, die Pyämie verursachen. Die Fäulnissbakterien wirken nicht inficirend, sondern, da sie sich im lebenden Organismus nicht vermehren können, nur so weit, als ihre chemische Thätigkeit reicht. Contagiös wirken nur jene Bakterien, die

sich im lebenden Organismus vermehren können, und deren kleinste Menge deshalb hinreicht, eine specifische Entwickelung hervorzurufen. Nach Davaine genügt schon der hunderttausendste Theil eines Tropfens Milzbrandblut, das bekanntlich eine Bakteridie (Bacillus anthracis) enthält, um in einem gesunden Thiere Milzbrand hervorzurufen. Auf dem Umstande, dass die Fäulnissbakterien, wenn sie nicht in zu grosser Menge in den Organismus gelangen, in diesem zu Grunde gehen, beruht der Bestand der gesammten organischen Welt. Vermehren sie sich in den lebenden Thieren ebenso leicht wie in den todten oder wie die Milzbrand-Bakterien in den lebenden Warmblütern, so würden die Thiere bei der enormen Verbreitung der Fäulnisskeime der Fäulniss zu keiner Zeit entgehen können, und ein Thierleben wäre überhaupt undenkbar. 6. Der Gegensatz der Fäulnissbakterien gegen die contagiösen zeigt sich auch darin, das erstere die letzteren vernichten. Es ist durch zahlreiche Beobachtungen erwiesen, dass contagiöse Stoffe durch Fäulniss unschädlich gemacht werden. 7. Auch in dem Magensafte besitzen die höheren Thiere ein mächtiges Antisepticum. Fäulnissbakterien, seiner Wirkung ausgesetzt, werden getödtet, wie daraus hervorgeht, dass sie sich dann in Pasteur'scher Lösung, einem ihre Entwickelung höchst begünstigenden Medium, nicht mehr vermehren.

Jul. Müller[1]) (in Breslau) fand, dass die Salicylsäure die Carbolsäure bezüglich der antiseptischen Eigenschaft, besonders als gährungshemmendes Mittel bei weitem übertrifft.

Literatur.

1) Ed. Donath (Assistent für chem. Technologie in Brünn), Monographie der Alkoholgährung als Einleitung in das Studium der Gährungstechnik. Brünn 1874. C. Winkler.

In der vorliegenden, sehr zu empfehlenden Schrift giebt der Verf. eine kritische Zusammenstellung der Arbeiten über die Gährungsprodukte, die Hefe und den Gährungsprocess, die als Beitrag zur Geschichte der geistigen Gährung immer ihren Werth behalten wird, selbst nachdem einige der Fundamente der bisherigen Gährungstechnik dank den Forschungen Oscar Brefeld's (Jahresbericht 1873 p. 602; 1874 p. 700), Ad. Mayer's (Jahresbericht 1873 p. 607) u. A. als unhaltbar sich erwiesen haben.

B. *Weinbereitung.*

C. Nessler[2]) (in Carlsruhe) berichtet über die Weine auf der Wiener Weltausstellung von 1873. Aus dem überaus lehrreichen

1) Jul. Müller, Journ. für prakt. Chemie 1874 X p. 444.
2) C. Nessler, Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. Braunschweig 1874. Bd. I p. 229.

Referate geben wir einen Auszug, der sich auf den allgemeinen Theil des Berichtes bezieht.

a) Süsse Weine. Es liess sich erkennen, dass im gegenwärtigen Weinhandel auch bei den sogenannten trocknen Weinen ein besonderes Gewicht auf Milde und süssen Geschmack gelegt wird. Um nun die Vorzüge der einen, sowie die Fehler der anderen Sorten richtig zu beurtheilen, erörtert der Verf. die Grundsätze, nach welchen man in den verschiedenen Ländern oder Weingegenden die Süsse und Milde zu erzielen sucht.

1. *Natürliches Süssbleiben der Weine.* Bekanntlich findet bei Most aus höchst reifen Trauben nur langsam eine vollständige Vergährung statt, der Wein behält eine gewisse Süsse, d. h. eine grössere oder geringere Menge Zucker bleibt darin unvergohren zurück. Da hier Theorien nicht wohl eingehend besprochen werden können, soll nur angedeutet werden, dass die Annahme, die grössere Menge des entstandenen Weingeistes verhindere oder verzögere in diesen Fällen die Gährung, im Allgemeinen nicht richtig sein kann, denn bei entsprechender Temperatur und einer genügenden Menge von Hefebestandtheilen vergährt eine Flüssigkeit mit entsprechendem Zuckergehalte bis zu achtzehn Volumprocenten Weingeist. Hört also ein Wein mit einer geringen Menge Alkohol auf zu gähren, so muss wohl eine andere Ursache vorhanden sein. Bei richtig voranschreitender Reife nimmt der Zucker im Vergleiche zu den übrigen Bestandtheilen am meisten in den Trauben zu. Es kann also ein Zeitpunkt eintreten, bei welchem dessen Menge so gross ist, dass die zur Bildung der Hefe erforderlichen Bestandtheile nicht mehr ausreichen, um denselben vollständig zu zersetzen. Obgleich keine Untersuchungen über diesen Punkt vorliegen, so spricht doch die praktische Erfahrung für die Richtigkeit einer solchen Annahme und keine bekannte Thatsache steht mit ihr in Widerspruch. In südlichen Ländern, in der Türkei, in Griechenland, Italien, Südspanien und Algier, ist während der ganzen Entwickelung der Trauben fast immer die nöthige Temperatur vorhanden, um den höchsten Grad der Reife herbeizuführen. Dort finden sich auch vorzugsweise die süssbleibenden Weine, deren Weingeist oft nicht hinreicht, die Gährung zu verhindern. Andererseits kommen besonders im Süden ebenfalls Weine vor, welche trotz ihrem hohen Weingeistgehalte vollständig vergähren und reichliche Säure enthalten, so dass ein künstliches Süsshalten oder Versüssen derselben oft als nothwendig erachtet wird. Die Reife hängt nicht nur von der Temperatur, sondern auch vor Allem von der richtigen Menge Feuchtigkeit ab. In den genannten Ländern herrscht oft eine so grosse Trockenheit, dass bereits Ende Juli oder im August jede weitere Reife aufhört und die Trauben mehr oder weniger stark austrocknen. Dadurch nimmt ihr Saft procentisch an Zuckergehalt zu, aber nur nach dem Verhältniss des verdunsteten Wassermenge, in gleicher Weise vermehren sich die Säure sowie die übrigen löslichen Bestandtheile derselben. So fanden sich in Griechenland im August 1872 grosse Flächen von Rebfeldern, auf welchen fast alle Stiele der Beeren vertrocknet waren und die letzteren selbst anfingen rasch zu welken. Ihr Saft enthielt 24 Proc. Zucker und

1,0 Proc. Säure. Die Trauben schmeckten sehr süss, bei dem Moste verlief die Gährung in kurzer Zeit ziemlich vollständig und der Wein war stark, aber in Folge des hohen Säuregehaltes sauer. So erklärt sich leicht, weshalb gerade von den griechischen und türkischen Weinen manche bei der Prüfung in Wien sich rauh und sauer trotz ihres hohen Gehaltes an Weingeist erwiesen, ohne dass die Annahme gerechtfertigt ist, die Säure habe sich zuerst bei der Gährung gebildet. Andererseits erklärt es sich auch sehr leicht, dass in Ländern, wo man allgemein an süsse Weine gewöhnt ist, deren Rauhigkeit um so empfindlicher sein muss und einzelne Producenten um so mehr trachten werden, die Süsse auf künstlichem Wege zu erhalten oder zu erzeugen. Ausser der Rebensorte scheint vorzugsweise die Beschaffenheit des Bodens der Weinberge einen bedeutenden Einfluss darauf zu üben, ob der Wein seine Süsse behält oder nicht, selbst bei scheinbar gleichem Grade der Reife. An dem einen Orte bleiben die Weine sogar bei mittleren Jahrgängen süss, während sie an anderen, gleichgültig ob südlich oder nördlich gelegen, selbst in den besten Jahren dieses Verhalten nicht zeigen. Im ersten Falle findet die Gährung gewöhnlich auch bei höherer Temperatur langsamer statt, als im letzteren, was ebenfalls darauf hinweist, dass der Most eben geringere Mengen der zur Hefenbildung nothwendigen Stoffe enthält. Im Verhältnisse zur Lage hatte besonders Steiermark einige Weinsorten ausgestellt, welche ungeachtet ihres grösseren Alters (z. B. 1868er) noch viel Zucker enthielten, obschon sie offenbar nicht geschwefelt waren.

2. *Süsshalten oder Versüssen durch Eindampfen des Mostes.* Es ist ohne Zweifel das älteste, vorzugsweise nur im Süden ausgeführte Verfahren, den Wein durch einen Antheil des Mostes zu versüssen, den man zu einem Syrupe eindampft und dem anderen Antheile oder später dem Weine zusetzt. So finden sich in Griechenland grosse Herde, auf deren Sandbad in einer grösseren Anzahl von Schüsseln der Most eingedampft wird. Während der Operation fügt man eine nicht unerhebliche Menge Holzasche, an anderen Orten etwas Gyps zu, angeblich um die Unreinigkeiten mit dem entstehenden Schaume zu entfernen. Es ist klar, dass dieses Einkochen der Hauptsache nach, nur ein weiteres Eintrocknen der Beeren ersetzen, eine fortgesetzte Abscheidung des Wassers bewirken soll und dass bei der Concentration nicht allein der Zucker, sondern auch die übrigen Bestandtheile zunehmen. Der Syrup enthält stets viel Säure und Extractivstoffe, obgleich ein Theil der ersteren durch das Alkali der Holzasche und der Eiweisskörper durch das Sieden entfernt wurde. Setzt man ihn einem Weine zu, dessen Gährungsfähigkeit durch einen hohen Gehalt an Weingeist nicht beeinträchtigt ist, so tritt wieder der Gährungsprocess ein, der Zucker verschwindet und der Wein zeigt sich in hohem Grade getrübt. So fanden sich in Wien südliche Weine vor, die in Folge eines solchen Zusatzes, sowie aus anderen, später zu erwähnenden Gründen wieder gährten und eine dicke Trübung besassen. Ein weiterer Nachtheil besteht darin, dass der eingedampfte Syrup meistens einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack erhält, nicht etwa durch Anbrennen, sondern auch bei der sorgfältigsten Ausführung der Operation. Manche dieser versüssten Weine liessen sich dadurch leicht von anderen unterscheiden,

es waren aber verhältnissmässig nur wenige und der Gebrauch des angedeuteten Verfahrens hat sonach bedeutend abgenommen.

3. *Süsshalten des Weines durch Alkohol.* Bei dem Vermischen des Mostes mit 20 Proc. Weingeist von 90 Volumprocenten entsteht ein reichlicher Niederschlag, aber eine Gährung tritt nicht ein. Hat dagegen eine solche bereits stattgefunden, so reicht natürlich eine um so geringere Menge Sprit hin, je mehr Alkohol bereits entstanden ist; während andererseits eine um so grössere Menge Zucker im Weine zurückbleibt, je früher der entsprechende Zusatz an Sprit geschah. Trotzdem sich dabei, wie schon bemerkt, manche Stoffe abscheiden, behält ein mit Sprit versetzter nicht fertiger Weine immer eine grössere Neigung zum Trübwerden, als ein solcher, bei welchem die Gährung ihren richtigen Verlauf nahm und durch die Hefenbildung erhebliche Mengen schädlicher Bestandtheile entfernt wurden. Nur durch längeres Lagern, öfteres Schönen, wiederholtes Ablassen und Schwefeln oder durch vermehrten Spritzusatz gelingt es, derartige Weine dauerhaft klar zu erhalten. So zeigten sich in Wien türkische, griechische, spanische und andere starke südliche Sorten sehr stark trübe, ohne dass in den Flaschen die Erscheinungen der Gährung sich zeigten. Wahrscheinlich kam dies davon her, dass jene Bestandtheile, welche durch die Hefe entfernt werden sollen, nicht zur Abscheidung gelangt waren. Diese soeben erwähnte, flockige, leichte, bei Weissweinen schwach grauliche Trübung besass somit ein ganz anderes Ansehen als die später zu besprechende, in Folge der Einwirkung der Luft eingetretene. Im Süden findet seit langer Zeit der Spritzusatz zum Moste oder zu dem noch in Gährung begriffenen Weine statt, ja an manchen Orten glaubt man, nur auf diesem Wege gute haltbare Weine erzielen zu können. Dagegen in Oesterreich und Deutschland macht man von dem Verfahren nicht häufig Gebrauch, weil so starke Weine nicht verlangt werden und ohne Zusatz von Sprit die Haltbarkeit zu erreichen ist. In neuerer Zeit wird an mehreren Orten der Most mit 2 bis 4 Proc. Sprit, also mit einer bedeutend geringeren Menge als im Süden, versetzt und auf der Weltausstellung fanden solche Weine bei dem Probiren allgemeine Anerkennung wegen ihrer guten Qualität.

4. *Süsshalten der Weine durch schweflige Säure.* Bekanntlich sucht man schon seit langer Zeit, besonders in Frankreich, die Gährung des Mostes durch schweflige Säure zu unterdrücken, um eine süssbleibende Flüssigkeit zu erhalten. Man bezeichnet dieselbe als *vin muet* (stummer Wein) und verwendet sie, um zu rauhe oder zu trockene Weine mild zu machen. Bei der heutigen Geschmacksrichtung, welche, wie erwähnt, grosses Gewicht auf Milde und Süsse legt, ist es leicht erklärlich, dass ein so einfaches Mittel wie die schweflige Säure, eine grössere Verbreitung im Vergleiche zu früher gefunden hat. Auf der Weltausstellung kamen viele Weine, besonders französische und einige aus dem deutschen Reiche, vor, deren Geschmack nach schwefliger Säure und Zucker sofort erkennen liess, dass das angedeutete Verfahren bei ihnen angewendet worden war. Im Allgemeinen stellt man den stummen Wein selten für sich dar, um ihn zum Versüssen zu benutzen, gewöhnlich lässt man vielmehr den noch nicht vollständig ver-

gohrenen Wein in ein stark eingebranntes Fass ab und wiederholt diese Operation, wenn sich die Gährung zeigt, so oft, bis der Wein ruhig bleibt. Bei dem längeren Lagern findet allmälig eine bedeutende Veränderung statt, dass selbst bei Gegenwart von Zucker und nachdem die schweflige Säure mittelst der Einwirkung der durch die Poren des Fasses eingetretenen Luft sowie beim Ablassen verschwunden ist, die Gährung unterbleibt. Die dabei wirksamen chemischen Vorgänge sind noch nicht aufgehellt, nur soviel steht fest, dass sogar eine sehr geringe Menge schwefliger Säure hinreicht, die Gährung zu unterdrücken, dass ferner junge Weine, welche nach Entfernung der schwefligen Säure wieder zu gähren anfangen, durch längeres Lagern diese Fähigkeit einbüssen. Bei einer mehrjährigen Einwirkung der oft genannten Schwefelverbindung werden, wie man annehmen muss, die zur Hefenbildung erforderlichen Bestandtheile entweder zerstört, oder verändert, oder ausgeschieden, und in Folge dessen tritt ungeachtet der Anwesenheit von Zucker eine Gährung nicht mehr ein.

Stark geschwefelte Weine fanden sich in grosser Anzahl auf der Wiener Ausstellung vor. Einige Jurymitglieder hegten die Ansicht, dass an und für sich ein hoher Gehalt an schwefliger Säure kein Fehler sei, was man auch zugeben muss, wenn eine sorgfältige Behandlung stattgefunden hat, die Gährfähigkeit vollständig unterdrückt und durch richtiges Ablassen die schweflige Säure entfernt wurde. Geräth dagegen der Wein wieder in Gährung, verliert er seine Süsse, so erwächst seinem Käufer ein erheblicher Nachtheil. Auch solche Sorten kamen in Wien zahlreich vor, sie waren offenbar süss gewesen und wären es, im kalten Keller aufbewahrt, geblieben, weil die noch vorhandene schweflige Säure dann genügt hätte. Aber auf dem Transport gingen sie in Gährung über, indem vielleicht ein Theil der schwefligen Säure, durch die Erschütterung veranlasst, sogar durch den Kork entwichen ist; besonders aber wirkte die höhere Temperatur, der sie ausgesetzt waren, nachtheilig ein, da dieselbe einen höheren Gehalt an schwefliger Säure voraussetzt, um die Gährung zu verhindern. Die letztere zeigte sich ebenso ziemlich stark bei vielen weissen Mittelweinen, 1868er, 1869er und 1870er; obschon sie vermöge des ursprünglich geringen Zuckergehaltes und der längeren Zeit, während welcher die Weine lagerten, hätte vollständig beendigt sein sollen. Ohne Zweifel rührte diese mit einer starken Trübung verknüpfte Erscheinung in vielen Fällen vom Schwefeln her, trotzdem die Süsse damit nicht absichtlich erhalten werden sollte. Erfolgt nämlich die erste Gährung bei einem niederen Temperaturgrade, so ist sie bei mittleren und geringeren Sorten oft zu derjenigen Zeit nicht beendet, bei welcher man das Ablassen vornimmt. In dem eingebrannten Fasse gährt jetzt der Wein nicht eher weiter, als bis die schweflige Säure entwichen oder durch Oxydation zerstört ist. Durch wiederholtes Ablassen wird somit, auch ohne Absicht des Producenten, der Wein künstlich süss erhalten und zuerst beim Transport oder bei höherer Temperatur können sich die Gährung und Trübung, wie soeben angedeutet, einstellen.

Schliesslich mag hier ein weiterer, durch das Schwefeln bedingter Uebelstand, welcher von vielen Weinhändlern und Producenten nicht beachtet

wird, Erwähnung finden. Man nimmt gewöhnlich an, dass der unverbrannte, durch Abtropfen in das Fass gelangte Schwefel dem Geschmacke des Weines nicht nachtheilig sei. Dies ist auch ganz richtig, wenn der Wein nach beendeter Gährung mit ihm in Berührung kommt. Sobald aber dieser Process seinen Abschluss nicht gefunden hat, entstehen dann Schwefelwasserstoff und ein anderer, noch nicht näher bekannter Körper von starkem Geruch und Geschmack, welcher dem Weine einen leichten Beigeschmack verleiht und darin zurückbleibt, während der Schwefelwasserstoff durch das Ablassen sowie durch die schweflige Säure längst entfernt ist. Gelangt also Most oder noch gährender Wein in ein Fass, mit viel abgetropftem Schwefel, so sind die Bedingungen zur Bildung dieses Körpers gegeben. In den Gegenden, wo man Weissweine producirt und sehr viel Schwefel verwendet, kann somit sehr leicht dieser Fehler entstehen, da man sicherlich nicht in allen Fällen den abgetropften Schwefel aus dem Fasse entfernt. Viele Weine der Ausstellung zeigten nach dem Verf. einen, wenn auch schwachen, doch deutlich erkennbaren schlechten Beigeschmack, welcher überhaupt von unreinen Fässern herrühren kann, vermuthlich aber oft auf den Schwefel zurückzuführen sein dürfte. Dafür spricht nämlich die Erfahrung, dass gerade in Ländern, wie in Frankreich, Algier, wo viel Schwefel in Anwendung kommt, ziemlich häufig ein solcher Beigeschmack beobachtet wird.

5. *Süsshalten durch Zusatz von Zucker.* Als das einfachste, natürlichste Mittel erscheint auf den ersten Blick, den Wein durch Zucker zu versüssen. Da indessen bei den meisten Sorten nach Zusatz von Zucker wieder Gährung eintritt und man im Voraus nie zu beurtheilen vermag, wieviel von demselben zersetzt wird, so ist schon eine gewisse Sachkenntniss erforderlich sowie grosse Vorsicht geboten, um die richtige Menge Zucker im Weine zu erhalten. Das beste Verfahren besteht wohl unzweifelhaft darin, dass man den Most oder jungen Wein bei einer Temperatur von 12—14° R. vergähren lässt, mit einer Senkwage die Abnahme des Zuckers verfolgt und nach beendigter Gährung in einer oder mehreren Portionen kleine Mengen Zucker zusetzt, bis der Wein den genügenden Gehalt an diesem Bestandtheil besitzt. Da dadurch alle Hefe bildenden Stoffe nach und nach entfernt werden, so wird selbstverständlich nach dem angegebenen Verfahren ein sehr haltbares Produkt erzielt.

6. *Versüssen durch süsse Weine.* Bei den hohen Weinpreisen überhaupt, bei dem erleichterten Verkehre und bei dem Streben auch den sogenannten trockenen Sorten eine gewisse Süsse zu erhalten, oder zu ertheilen, nimmt in den nördlichen Weingegenden und besonders in Deutschland der Gebrauch überhand, aus dem Süden süsse Weine zu beziehen, und sie den rauheren der Heimath zuzusetzen. Mancher Weinhändler nimmt hierbei als selbstverständlich an, dass wenn zwei ältere helle Sorten mit einander verstochen werden, auch die Mischung hell und gesund bleiben müsse. Es ist nun klar, dass ebenso wie bei Zusatz von Zucker, sehr oft die Gährung wieder eintritt. Der südländische Wein enthält Zucker, er gährt nicht mehr, weil er entweder zu reich an Alkohol oder schwefliger Säure ist oder alle seine Hefe bildenden

Stoffe bereits verbraucht wurden. Im ersten Falle, bei hohem Gehalte an Weingeist oder schwefliger Säure, wird bei seinem Vermischen mit viel Wein, welcher die eben genannten Verbindungen in geringerer Menge enthält, wieder die Gährung eintreten. Im zweiten Falle, bei dem Mangel an Hefe bildenden Stoffen, gelangt durch den süssen Wein der Zucker und durch den anderen die Hefenbestandtheile in die Mischung, so dass ebenfalls wieder Gährung eintreten kann, besonders wenn Hefezellen in dem letzteren enthalten sind, oder solche auf irgend eine Weise in die Mischung kommen. Vor der Ausführung des Verschneidens mit süssen Weinen im grossen Maassstabe sollte man deshalb Versuche im Kleinen anstellen, etwa in Flaschen, unter Zusatz von wenig Hefe und überhaupt sehr vorsichtig sein. Ebenso wie ein ganz heller Wein nach dem Zusatz von Zucker Monate lang unverändert bleiben und dann plötzlich in Gährung übergehen kann, ist eine Mischung von einem solchen mit einem süssen der gleichen Gefahr noch nach langer Zeit ausgesetzt, so dass der Wein oft schon in eine andere Hand übergegangen ist und zu Beschwerden, ja zu gerichtlichen Klagen manchmal Veranlassung giebt. Späteren Untersuchungen muss zu ermitteln vorbehalten bleiben, ob zuerst sonstige, eine gewisse Zeit in Anspruch nehmende Vorgänge sich vollziehen und der eigentlichen Gährung vorausgehen müssen oder ob die Hefenzellen nur verspätet hineingelangen.

Von den im Vorhergehenden besprochenen Verfahren lässt sich keines unbedingt verwerfen oder empfehlen. Bei richtiger Anwendung und Ausführung vermag jedes derselben gute Resultate zu erzielen. So erwarben sich die Xeres-, Malaga-, Madera- und Marsalaweine ihren in der ganzen Welt bekannten Ruf, als sie noch mit Syrup versetzt wurden, während jetzt alle starken Weine einen bedeutenden Zusatz von Sprit erhalten. Die französischen Weissweine, wie Sauterne und andere, wurden berühmt, trotzdem bei ihrer Bereitung der Schwefel reichlich in Anwendung kam. Und wer kennt nicht, meint der Verf., die grossen Vortheile, welche der Zusatz von Zucker gewährt?

Obgleich nach jedem der genannten Verfahren künstlich süss gehaltene Weine auf der Ausstellung vorkamen, liess sich doch nicht feststellen, welche den Vorzug erhielten. Je nach der Beschaffenheit des Weines, je nach den Verhältnissen seiner Erzeugung, je nach den Ansprüchen der Consumenten, wird sich bald das eine, bald das andere Verfahren am meisten empfehlen. In vielen Fällen dürfte aber der bis jetzt nicht übliche Zusatz einer geringen Menge Zucker oder unter Umständen von Sprit dem starken Schwefeln vorzuziehen sein. Das Eindampfen des Mostes ist wohl das am wenigsten geeignete Verfahren, und wird auch mehr und mehr in den südlichen Ländern verlassen.

b) *Trübe Weine.* Das Trübwerden ist einer der am häufigsten vorkommenden Fehler. Bekanntlich entstehen bei längerem Lagern in jedem Weine unlösliche, an den Fass- oder Flaschenwänden sich abscheidende Verbindungen, welche denselben, besonders wenn er bewegt wird, trüb machen. Allein ein gut behandelter, gesunder, flaschenreifer Wein soll selbst unter ungünstigen Verhältnissen mehrere Monate lang so wenig Absatz liefern,

dass er eine merkliche Trübung nicht erkennen lässt. Die trüben Sorten der Ausstellung schieden nun ansehnliche Mengen unlöslicher Stoffe ab, welche nicht nur diesen Fehler verursachten, sondern auch oft den besseren Geschmack verdeckten oder sogar einen unangenehmen bedingten. Unstreitig beeinträchtigt somit die Trübung die Qualität und bei sonst gleicher Beschaffenheit sind helle Weine unbedingt die besten.

Zwei Ursachen des Trübwerdens hat der Verf. bereits bei den süssen Weinen besprochen, weitaus am häufigsten zeigt sich die dritte, die Einwirkung der Luft. Bekanntlich können in Fässern versendete Weine nicht unmittelbar nach dem Transport verwendet werden, sie müssen einige Zeit lagern, um, wie man zu sagen pflegt, „auszuruhen". Bei jungen Weinen entweicht die Kohlensäure bei dem Abfüllen und Transport, der Wohlgeschmack leidet Noth, aber in den meisten Fällen veranlasst die Luft eine bedeutende Veränderung, indem sie die Abscheidung unlöslicher Verbindungen bewirkt. Bei dem „Ausruhen" lagern sich dieselben ab, der Wein erlangt seine früheren Eigenschaften wieder, seine Klarheit und seinen Wohlgeschmack. Dabei machen sich grosse Verschiedenheiten bemerkbar, während manche Sorten eine braune Färbung, eine sehr starke Trübung und einen veränderten Geschmack zeigen können, ist eine Veränderung bei anderen kaum wahrnehmbar. Ohne Zweifel üben hierauf Traubensorte, Jahrgang und Bodenverhältnisse einen grossen Einfluss aus. Folgende Umstände bedingen aber vorzugsweise eine stärkere Trübung.

1. Waren die Trauben theilweise faul, so besitzt der daraus erhaltene Wein eine grosse Neigung, trüb zu werden und nimmt sogar eine braune (fuchsige) Farbe an.

2. Wenn der Most ganz oder theilweise auf den Trestern vergährt, so nimmt er aus denselben eine grössere Menge von Bestandtheilen auf, welche bei der späteren Einwirkung der Luft in unlöslichem Zustande sich abscheiden und somit eine Trübung veranlassen können. Dies soll aber selbstverständlich nicht verhindern, in geeigneten Fällen edelfaule Trauben zu verwenden, oder den Most auf den Trestern vergähren zu lassen, nur muss der Wein später in entsprechender Weise behandelt werden, um jene Stoffe zu entfernen oder derartig zu verändern, dass sie durch die Einwirkung der Luft sich nicht mehr als unlöslich ausscheiden.

3. Ungenügendes Ablassen; bleibt nämlich der Wein auf der Hefe oder er wird zu selten abgelassen, so kommt er mit zu wenig Luft in Berührung und die genannten Stoffe bedürfen eine geraume Zeit, unter Umständen nach Jahren zu bemessen, um unlöslich zu werden.

Jede Vermehrung des Luftzutritts, das Ablassen, die durch den Transport veranlasste Bewegung, ruft nun eine Trübung hervor, welche um so stärker ist, je grössere Mengen dieser Stoffe der Wein ursprünglich enthielt und je sorgfältiger er vor der Luft bewahrt wurde. Die feinen aus edelfaulen Trauben oder durch Auslese gewonnenen Weissweine der Ausstellung zeigten selten den Fehler des Trübwerdens, obschon sie anfänglich grosse Neigung dazu besitzen, aber letztere durch längeres Lagern und sehr sorgfältige Behandlung verlieren. Dagegen fanden sich in Wien sehr viele geringere und mittlere

Sorten, sogenannte Tischweine, aus fast allen Ländern vor, welche getrübt waren. Als Maassstab der Höhe, auf der die Kellerwirthschaft eines Landes steht, muss in erster Linie die Reinheit des Geschmackes gelten, d. h. die Abwesenheit jedes fremdartigen, durch unreine Gefässe, Spunde, Korke u. s. w. veranlassten Beigeschmacks, sodann das seltnere oder häufigere Vorkommen eines Gehaltes an Essigsäure (Stich), sowie von anderen Krankheiten und schliesslich das Verhalten beim Transporte oder beim Stehen an der Luft. Dieser Maassstab entspricht jedenfalls den Verhältnissen besser, als wenn man Stärke, Bouquet, Süsse u. s. w. bei der Beurtheilung zu Grunde legt. Denn sicherlich steht eine Gegend, wenn sie feinere Weine erzeugt, welche den oben angedeuteten Anforderungen nicht entsprechen, bezüglich der Kellerwirthschaft auf einer niedereren Stufe als diejenige, deren Weine reinschmeckend, klar und gesund sind, bei massenhafter Produktion und billigen Preisen, so dass sie sich für den Consum der weniger Bemittelten eignen.

Zwar wurde bereits angeführt, dass die Trübung bei Weinen aus allen Ländern vorkam, aber es muss auch das Auftreten dieses Fehlers bei sonst guten Sorten constatirt werden. Es ist daher den Producenten von Tischweinen das rechtzeitige und öftere Ablassen zu empfehlen, so lange noch ein starker Absatz entsteht und nicht, wie es noch an vielen Orten geschieht, den Wein auf der Hefe liegen zu lassen, bis er zum Verkaufe kommen soll.

4. Das Einbrennen der Fässer mit Schwefel vor dem Abfüllen zur Versendung. Wie bereits erörtert wurde, kann man durch das Schwefeln die Gährung unterbrechen, und damit Nachtheile herbeiführen, wenn diese Operation zur unrechten Zeit (bei nicht beendigter Hauptgährung) und in zu starkem Verhältnisse ausgeführt wird. Da ferner eine grössere Menge von schwefliger Säure den Wein rauh und, nach der Meinung Vieler, für den Consumenten ungesund macht, so wurde schon mehrfach vorgeschlagen, ausser zum Einbrennen leerer Fässer keinen Schwefel bei der Weinbereitung überhaupt zu verwenden. Dies ist indess nicht vollständig gerechtfertigt, denn bis jetzt kann die schweflige Säure noch nicht in allen Verhältnissen entbehrt werden, besonders nicht bei solchen Weinen, welche reichlich die durch die Einwirkung der Luft sich braunfärbenden oder in unlöslichem Zustande sich abscheidenden Stoffe enthalten. Auch genügen schon geringe Mengen schwefliger Säure um das Trübwerden zu verhüten; die richtige Anwendung von Schwefel verursacht demnach keineswegs Nachtheile und sicherlich würden sehr viele Weissweine, ja sogar manche Rothweine der Ausstellung sich besser gehalten haben, wenn sie etwas geschwefelt gewesen wären.

c) *Der Gerbstoffgehalt der Rothweine.* Indem der Saft der schwarzen Trauben mehr oder weniger vollständig auf den Trestern vergährt, nimmt er aus denselben Gerbstoff auf. Je nach Traubensorte, Bodenverhältnissen, Klima und je nach der Bereitungsweise wechselt dessen Menge im Weine. Ebenso sind auch die Ansprüche der Consumenten verschieden. Während viele derselben nur dann einen Rothwein als gut bezeichnen, wenn er reichlich Gerbstoff enthält, behaupten wieder andere, dass ein irgend erheblicher Gerbstoffgehalt den feineren Geschmack des Rothweins beeinträchtige. Unter

den verschiedenen Verhältnissen, welche einen grösseren oder geringeren Gerbstoffgehalt bedingen, scheint vor Allem die Temperatur bei der Reife der Trauben einen erheblichen Einfluss in der Art zu üben, dass wahrscheinlich die Menge Gerbsäure in den Trauben und damit auch im Weine mit ihr steigt und fällt. Wenigstens konnte man auf der Ausstellung leicht beobachten, wie im Allgemeinen die Rothweine warmer Länder sehr reichlich, dagegen solche aus dem Norden nur spärlich Gerbstoff enthielten. Die Weine aus Dalmatien, Griechenland, Italien und Spanien besassen oft einen so hohen Gehalt, dass sie als zu herb, d. h. als zu reich daran, selbst von jenen Jurymitgliedern bezeichnet wurden, welche sonst eine ansehnliche Menge darin verlangen. Andererseits erwiesen sich die deutschen, manche niederösterreichische und schweizer Rothweine entschieden zu arm an Gerbstoff für die an französische, spanische oder sonstige Sorten aus dem Süden gewöhnten Consumenten. Die Jurymitglieder aus den südlichen Ländern sprachen auch die Ansicht aus, dass die in dem Norden, vorzugsweise in Deutschland, übliche Bereitung des Beerenweines nicht richtig sei, weil die Kämme dabei entfernt werden, während sie an den gerbstoffarmen Wein Gerbstoff abgeben könnten. Allerdings trägt der Umstand, dass die Weinlese in südlichen Ländern noch bei warmer Witterung stattfindet, somit die Gährung vollständiger verläuft, erheblich dazu bei, den Wein reicher an Gerbstoff zu machen, indem die höhere Temperatur sowie die stärker vergohrene Flüssigkeit dessen Auflösung begünstigen. Dennoch lässt sich, wie bereits angedeutet, als ziemlich sicher annehmen, dass das wärmere Klima in den Trauben mehr Gerbstoff erzeugt, da bei uns im Norden durch Erwärmen der zerstampften Trauben ein Rothwein von so hohem Gehalt daran wie im Süden nicht zu erzielen ist. Schliesslich kommt dabei auch die Traubensorte in Betracht, denn im Süden Frankreichs, also jedenfalls in einer wärmeren Gegend setzt man unter Umständen dem Weine aus Trauben, welche einen reichlichen Ertrag liefern, Gerbstoff zu.

d) *Der Essigsäuregehalt* (*Stich*) *der Weine*. Bekanntlich entsteht die Essigsäure in dem Weine durch die Einwirkung der Luft; den günstigsten Boden für diesen Vorgang geben die aus der gährenden Masse, als sogenannter Hut, emporgehobenen Trester selbst ab. Sie werden entweder öfter in die Flüssigkeit gestossen, oder man legt einen durchlöcherten Boden auf die zerstampften Trauben, der theils mit Steinen beschwert, theils an den Rand des Gährgefässes befestigt wird, oder man lässt die Gährung in einem gut verschlossenen, mit Gährspunde oder Gährtrichter versehenen Fasse stattfinden, um die Luft möglichst abzuhalten und damit die Essigsäurebildung zu verhüten. Im Norden, wo die Weinlese gewöhnlich schon in die kältere Jahreszeit fällt, entsteht der Hut und damit die Essigsäure langsam, bei sorgfältiger Behandlung genügt hier meistens das öftere Unterstossen des Hutes oder die Verwendung der Senkböden oder geschlossener Gefässe. In wärmeren Gegenden dagegen erfolgt die Bildung des Hutes sehr rasch, und oft schon nach wenigen Stunden lässt sich der Essiggeruch wahrnehmen. Bei einem Weinproducenten in Griechenland z. B. war nach Verlauf einer Viertelstunde, nachdem zwei Männer die Masse durcheinander gearbeitet hatten, bereits wieder ein grosser Antheil der Trester über die Flüssigkeit gehoben worden. Ebenso ist im

Süden die Gefahr viel grösser, dass auf der Oberfläche des jungen oder älteren Weines Essigpilze und Essigsäure entstehen, weil die dort herrschende höhere Temperatur diese Vorgänge ungemein begünstigt. Da ausserdem gerade in den wärmeren Ländern der Wein sehr häufig mit geringerer Sorgfalt behandelt wird, als im Norden, so durfte man sich nicht wundern, dass bei der Ausstellung sehr viele Proben aus dem Süden, besonders von Rothweinen, einen bedeutenden Gehalt an Essigsäure durch den Geruch und Geschmack erkennen liessen. Damit soll aber keineswegs gesagt sein, dass Weine aus den nördlichen Ländern nicht auch Essigsäure enthalten hätten; immerhin war die Zahl solcher Stichweine gross genug, um daraus zu schliessen, dass hier ebenfalls nicht immer die gehörige Sorgfalt und nöthige Sachkenntniss vorhanden sind, dass auch hier oft die Weine verderben, obgleich die Behandlung im Allgemeinen in Folge der günstigeren Temperaturverhältnisse weniger Schwierigkeit darbietet als im Süden. Wenn die Benutzung der Senkböden, um die Trester unter dem Flüssigkeitsspiegel zu halten, und die Anwendung von Gährtrichtern oder Gährröhren, um die Luft während der Gährung des Mostes abzuschliessen, in den nördlichen Weingegenden höchst zweckmässig ist, so müssen diese Vorsichtsmaassregeln im Süden unbedingt wegen der höheren Temperatur in Ausführung gebracht werden. Hier und da hört man von südländischen Producenten die Behauptung aussprechen, die Essigsäure, der Stich, entstehe nicht in der ungekelterten Trebermasse, sondern in den meisten Fällen zuerst in einer späteren Entwickelungsperiode des Weins. Diese Ansicht rührt davon her, dass man den Geschmack der Essigsäure oft nicht beobachtet, so lange noch eine grössere Menge Zucker vorhanden ist; verschwindet derselbe aber allmälig durch die Nachgährung, so tritt dann deutlich der Geschmack der bereits in den Trestern entstandenen Essigsäure hervor. Uebrigens kann auch die letztere zuerst nach dem Keltern gebildet werden, da der junge Wein gewöhnlich nicht vor der Luft gehörig geschützt ist.

E. Duclaux[1]) beschäftigte sich mit Untersuchungen des **Farbstoffs und der fetten Säuren im Wein.** Was den Farbstoff betrifft, so ist derselbe, sofern er der Luft noch nicht ausgesetzt war, eine durchscheinende Substanz von der Farbe und Consistenz der Stachelbeerengelée. Sie löst sich in Wasser und Alkohol mit leingrauer Farbe (*couleur gris de lin*) und wird bei Vorhandensein einer Spur Säure roth. An der Luft absorbirt sie Sauerstoff, wird dunkler und nach und nach in Wasser unlöslich, und scheidet sich in Häutchen oder Schuppen ab. In diesem Zustande löst sie sich noch in Alkohol, aber mit purpurrother Farbe; durch Zusatz von Wasser scheidet sie sich aus dieser Lösung ab und namentlich sofort, wenn das Wasser mit etwas Säure versetzt wurde. Der durch die Einwirkung der Luft oder von Säuren erhaltene Niederschlag giebt nach dem Trocknen eine harte Substanz mit muschligem Bruche und etwas metallischem Reflexe. Mit einigen Tropfen Kalilösung behandelt, nimmt sie zuerst eine grüne und dann

1) E. Duclaux, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 3 p. 138; Compt. rend. LXXVIII p. 1160; American Chem. 1874 V Nr. 5 p. 192; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 746.

beim Auflösen eine rothe Färbung an. Diese Lösung giebt auf Zusatz von Säuren einen hellgallertartigen Niederschlag, der nun in Alkohol sich löst. Durch diese Kennzeichen, meint der Verf., sei der Farbstoff des Weines von den Farbstoffen der Malve, der Cochenille und der *Phytolacca decandra* zu unterscheiden.

Die in dem Wein enthaltenen fetten Säuren anlangend, so fand der Verf., dass man sie durch Destillation aus dem Wein isoliren könne. Im normalen Zustande enthalte der Wein Essigsäure und Propionsäure, gemengt mit $^1/_{12}$ oder $^1/_{16}$ Buttersäure und etwas Valeriansäure. Bei gewissen Krankheiten der Weine treten diese Säuren in grösserer Menge auf.

Mellies[1]) beschreibt ein Verfahren zur Erkennung des in den Rothweinen enthaltenen Farbstoffes. In eine Glasröhre von ungefähr 20 Kubikcentim. Inhalt, die an dem einen Ende geschlossen ist, giesst man 5—6 Kubikcentim. des zu prüfenden Weines und fügt demselben bis zu $^3/_4$ des Rauminhaltes Aether bei. Nach einigen Minuten steigt der Aether an die Oberfläche des gefärbten und nicht gefärbten Weines. Erscheint der Aether gelb gefärbt und nimmt er durch Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak eine hochrothe Färbung an, so ist dem Weine Campecheholz zugesetzt. Färbt der Aether sich röthlich bis ins Violette und behält er selbst bei Zugabe von sehr viel Ammoniak diese Färbung bei, so enthält der Wein Färbermoos. Verliert der roth gefärbte Aether, wenn er mit Ammoniak vermischt wird, seine rothe Farbe, ohne ins Violette überzugehen, so ist nur der natürliche Farbstoff des Weines (Oenolin) vorhanden. Verliert der roth gefärbte Aether mit Ammoniak seine Farbe, ohne dass letzteres sich selbst färbt, so ist dem Weine Fuchsin beigefügt. In dem Falle endlich, wo der Aether ungefärbt aufsteigt, nimmt man eine neue Portion des zu prüfenden Weines und giesst das Zweifache seines Volumens Wasser und das halbe Volumen Ammoniak hinzu. Nimmt der Wein eine braunrothe Färbung an, so enthält er Cochenille; färbt er sich dagegen grün, so kann man annehmen, dass keine der angeführten Substanzen darin enthalten ist.

Bringt man nach E. Jacquemin[2]) mit Chromsäure gefärbte Wolle[3]) in natürlichen Wein und erhitzt eine Zeitlang, so entsteht eine hellbraune charakteristische Färbung, gleichgültig, welchen Ursprungs der Wein ist. Hiernach sowie auf Grund des vom Verf. näher angegebenen Verhaltens der gefärbten Wolle zu anderen Farbstoffen sei es möglich, Verfälschungen des Weines nachzuweisen.

E. Grassi[4]) giebt eine Methode zur directen Bestimmung des Weinfarbstoffs (Oenocyanin). Der Farbstoff wird mittelst Bleiacetat gefällt, das Präcipitat mit Wasser ausgewaschen, dann der Farbstoff durch verdünnte Schwefelsäure ausgezogen und mit titrirter Permanganatlösung ent-

1) Mellies, Polyt. Centralbl. 1874 p. 1439; Chem. Centralbl. 1874 p. 825.
2) E. Jacquemin, Compt. rend. LXIX p. 523; Chem. Centralbl. 1874 p. 652.
3) Vergl. unter „*Färberei*".
4) E. Grassi, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 359.

färbt. Ein Theil Permanganat soll 1,5 Theile Farbstoff anzeigen. In dieser Weise findet Grassi in verschiedenen Weinen 35—90 Centigr. pro Liter. Grassi hat sich nicht überzeugt, ob der zu den Fundamentalbestimmungen dienende und bei 110° getrocknete Farbstoff nicht bereits theilweise oxydirt war, und ob etwa die Schwefelsäurelösung nicht noch andere Substanzen enthielt, welche durch das Permanganat oxydirt werden. Die Bestimmungen erscheinen viel zu hoch, vielleicht auch desshalb, weil zu jedem Versuch nur 5—10 Kubikcentim. Wein genommen und also die Fehler der Methode und des Versuchs mit 100—200 multiplicirt wurden. Auch über die Titerstellung des Permanganats ist Nichts angegeben. In ähnlicher Weise sucht Grassi auch (nach einer Mittheilung von Maumené)[1]) den Gerbstoff des Weins zu bestimmen.

Duclaux[2]) beschreibt ein neues Verfahren zur Bestimmung des Alkoholes in den Weinen. Wenn man ein bestimmtes Volum Wasser mit steigenden Quantitäten Alkohol vermischt, so vermindert sich gleichzeitig die Dichte und die Oberflächenspannung des Gemenges, und in Folge dessen vermehrt sich auch die Zahl der Tropfen, die man erhält, wenn man die gemischte Flüssigkeit aus einer Oeffnung von bestimmter Grösse ausfliessen lässt. Für jedes bestimmte Alkohol-Wassergemenge ist die Zahl der Tropfen constant, und hieraus lässt sich auf den Alkoholgehalt der Flüssigkeit schliessen. Verf. wendet behufs einer derartigen Bestimmung eine Tropfenzählerpipette von 5 Kubikcentim. Inhalt an. Man füllt sie mit dem zu untersuchenden Alkohol, lässt tropfend ausfliessen, zählt die Tropfen und berechnet dann mittelst einer Tabelle, welche Verf. für verschiedene Temperaturen entworfen hat, darnach den Alkoholgehalt des betreffenden Gemenges. Da bei den Weinen, wie Verf. annimmt, die Oberflächenspannung nur von ihrem Alkoholgehalt abhängt, so kann das Instrument auch zur Weinprüfung angewendet werden. Endlich bemerkt Verf., dass sich durch Hinzufügung sehr geringer Mengen einer alkoholischen oder ätherischen Flüssigkeit von hohem Molekulargewicht, z. B. Essigäther, Butylalkohol, Amylalkohol etc., die Oberflächenspannung eines Alkoholwassergemenges sehr beträchtlich vermindert, und dass man dadurch mittelst der Tropfenzählerpipette die Gegenwart einer derartigen Substanz nachweisen kann. Verf. hat messbare Wirkungen schon durch Zusatz von $^1/_{4000}$ Essigäther beobachtet.

Zu vorstehender Alkoholbestimmung von Duclaux bemerkt Salleron[3]), dass der von Duclaux erzeugte Gedanke nicht neu sei. In Gemengen von Wasser und Alkohol nimmt das Gewicht der Tropfen mit dem Alkoholgehalte

---

1) Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 1 p. 41.

2) Duclaux, Compt. rend. LXXVIII p. 951; American Chemist 1874 V Nr. 4 p. 144; Nr. 5 p. 192; Chemic. News 1874 XXIX Nr. 758 p. 250; Dingl. Journ. CCXIII p. 260; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 596; Württemb. Gewerbebl. 1874 Nr. 25 p. 281; Chem. Centralbl. 1874 p. 303; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 3 p. 138.

3) Salleron, Compt. rend. LXXVIII p. 1147; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 3 p. 139; American Chemist 1874 V Nr. 4 p. 144; Dingl. Journ. CCXIV p. 339; Chem. Centralbl. 1874 p. 330.

ab, und zwar sind die Differenzen für alkoholarme Flüssigkeiten sehr beträchtlich, wie folgende Tabelle zeigt:

Alkoholgehalt	Gewicht von 20 Tropfen	Differenzen
0 Proc.	1,000 Grm.	0,000 Grm.
1 „	0,940 „	0,060 „
2 „	0,895 „	0,045 „
3 „	0,858 „	0,037 „
4 „	0,826 „	0,032 „
5 „	0,797 „	0,029 „
14 „	0,640 „	0,000 „
15 „	0,630 „	0,010 „
16 „	0,617 „	0,013 „

Diese abgekürzte Tabelle zeigt, dass es möglich ist, den Alkohol in Flüssigkeiten, die viel Wasser und wenig Alkohol enthalten, mit grosser Genauigkeit zu bestimmen, und dies erscheint gerade deshalb von Wichtigkeit, weil in diesen Fällen die Angaben des Alkoholometers weniger genau sind. Da nach den obigen Angaben die Gegenwart von Zucker und anderen gelösten Substanzen keinen Einfluss auf das Gewicht der Tropfen ausübt, so scheint die Methode ohne Weiteres auf die Bestimmung des Alkoholgehaltes der Weine anwendbar, ohne dass man vorher eine Destillation vorzunehmen braucht. Verf. hat hierüber Versuche angestellt, doch hat er gefunden, dass die Resultate nur annähernd genau sind, ohne Zweifel, weil in den Weinen doch einige Substanzen vorhanden sind, welche die Cohäsion beeinflussen. Zu einem ähnlichen Schlusse ist Duclaux gelangt. Für die gewöhnlichen Weine sind indess die Fehler, wie Verf. gefunden, so schwach, dass Verf. den Tropfenzähler zur Lösung einer speciellen Frage in Vorschlag bringen konnte, der auch schon seit dem 1. Januar 1872 in Gebrauch ist. Nach seiner Methode hat man das Gewicht einer bestimmten Anzahl, z. B. von 20 Tropfen, zu bestimmen; Duclaux schlägt vor, die Tropfen, welche ein bestimmtes Volumen (5 Kubikcentim.) der zu untersuchenden Flüssigkeit giebt, zu zählen, was weniger genau ist. Denn, wie der Verf. gezeigt, ändert sich das Gewicht der Tropfen verschiedener Zuckerlösungen nicht, obwohl durch den Zuckergehalt die Dichte beträchtlich zunimmt, woraus folgt, dass sich der Tropfen im umgekehrten Sinne ändern muss. In den Weinen variirt aber nun die Menge der gelösten Salze von 20—180 Grm. im Liter.

Ch. Mène[1]) veröffentlichte Analysen verschiedener französischer und spanischer Weine. G. Dal Sie[2]) publicirte das Resultat der Analyse von Weinen aus der Gegend von Verona. Verf. hat die Weine auf Wasser-, Alkohol- und Aschengehalt untersucht und gefunden, dass dieselben meist zwischen 10 und 13 Volumproc. Alkohol enthalten. F. Sestini, G. Del Dorre und A. Baldi[3]) haben verschiedene

1) Ch. Mène, Compt. rend. LXXIX p. 186; Dingl. Journ. CCXIII p. 363; Chem. Centralbl. 1874 p. 537.

2) G. Dal Sie, Gazzetta chimica ital. 1874 III p. 257; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1202; Chem. Centralbl. 1874 p. 368.

3) F. Sestini, G. Del Dorre und A. Baldi, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1294; Chem. Centralbl. 1874 p. 678.

italienische Weine untersucht. Der Alkoholgehalt schwankt zwischen 13 und 14 Volumproc.; der Gehalt an freier Säure beträgt im Mittel 6—7 p. m. mehr; der feste Rückstand ist sehr verschieden und im Allgemeinen bei den südlicheren Weinen grösser; die Mineralsubstanzen erreichen in wenigen Fällen $^1/_2$ Proc., viele Weine enthalten 3—4 p. m. mehr, die meisten aber weniger. Bei 82 der besten Weine wurden ausserdem der Gehalt an Gerbstoff, Dextrose, Glycerin (approximativ), sowie das Verhältniss zwischen fixen und flüchtigen Säuren bestimmt. Der Zuckergehalt beträgt in vielen sicilianischen Weinen 13—20 Proc., er nimmt gegen Norden hin rasch ab und bei den meisten Sorten aus Mittel- und Nord-Italien beträgt er nur $^1/_2$ Proc. Der Gerbstoff scheint zu dem Zucker in umgekehrtem Verhältniss zu stehen. Er ist im Allgemeinen nur in geringer Menge vorhanden, etwa 1—2 p. m. mehr und bei den zuckerreichen Weinen nur etwa $^1/_2$ p. m. mehr. Der höchste Glyceringehalt findet sich in den sicilianischen Weinen, erreicht aber kaum $1^1/_2$ Proc. Der Gehalt an flüchtigen Säuren beträgt 1—2 p. m. mehr, im Durchschnitt etwa $^1/_4$ des Gesammtsäuregehalts. Die aromatischen Weine enthalten die relativ grössten Mengen von flüchtigen Säuren.

Nach Sonnex[1]) lässt sich auf nachstehende Weise die Gegenwart eines Drittels Obstwein im Traubenwein[2]) mit Sicherheit nachweisen. Das Verfahren beruht auf folgenden Thatsachen.

A. Kein Traubenwein enthält so viel Kali, dass der Ueberschuss, welcher sich darin ausser dem Zustande von Bitartrat befindet, ebenso viel beträgt als dieser.

B. Der Apfelwein und Birnwein enthält gar kein Bitartrat, ihr Kali ist vielmehr darin als Malat und Acetat enthalten.

Man operirt wie folgt:

1) 100 Grm. filtrirten Wein verdunstet man zum Extract, behandelt dasselbe nach dem Erkalten mit einer kalt gesättigten Lösung von Weinstein, sammelt den rückständigen Weinstein auf einem tarirten Filter, trocknet bei 100° und wiegt.

2) Man operirt wie in 1) nur mit dem Unterschiede, dass man dem Weine vorher 1 Grm. trockenes doppeltweinsteinsaures Natron zusetzt.

Das erste Gewicht giebt den präexistirenden Weinstein, das zweite sämmtliches im Weine enthaltene Kali. Ist der Wein rein, so darf das zweite Gewicht sich nicht bis zum doppelten des ersten erheben.

Beispiele.

a)	100 Grm. reiner Wein gaben ohne Zusatz von Natronbitartrat	0,40	Weinstein
	mit Zusatz	0,70	„
b)	100 Grm. Obstwein gaben ohne Zusatz	0,00	„
	mit Zusatz	0,80	„

1) Sonnex, Schweiz. Zeitschrift für Pharm. 1874 Nr. 40; Dingl. Journ. CCXIV p. 424.

2) Vergl. Jahresbericht 1871 p. 631.

c) 100 Grm. einer Mischung von gleichen Theilen Traubenwein und Obstwein gaben ohne Zusatz . . . . . 0,20 Weinstein
mit Zusatz . . . . 0,75 „

d) 100 Grm. einer Mischung von $^3/_4$ Traubenwein und $^1/_4$ Obstwein gaben ohne Zusatz . . . . 0,30 „
mit Zusatz . . . . 0,725 „

Fordos[1]) empfiehlt Eisenschrot anstatt des Bleischrotes zum Spülen der Flaschen.

Französischer Champagner. Die Handelskammer von Rheims veröffentlichte folgende Daten über den Handel mit Champagnerweinen: Das Departement Marne enthält 16,500 Hektaren Weingärten, worunter 2465 auf das Arrondissement Vitry-le-Français, 555 auf das von Chalons und 700 auf das von Saint-Menehould entfallen. Die Arrondissements von Rheims und Epernay umfassen den meisten mit Wein bepflanzten Flächenraum und zwar das erstere 7624, das letztere 5587 Hektaren; von diesen beiden letzteren kommen auch die am meisten geschätzten Sorten. Die folgende Zusammenstellung zeigte den stets wachsenden Fortschritt dieser Industrie:

Jahr	Zahl der ausgeführten Bouteillen	Zahl der in Frankreich consumirten Bouteillen	Zusammen
1845	4,380,214	2,255,438	6,635,652
1850	5,001,044	1,705,735	6,706,776
1854	7,878,320	2,528,719	10,407,039
1864	9,851,138	2,934,996	13,786,134
1866	10,413,455	2,782,777	13,196,122
1867	10,283,886	3,218,343	13,502,299
1868	10,876,585	2,924,268	13,800,853
1869	13,810,194	3,104,496	15,914,690
1870	13,858,839	3,628,461	17,487,300
1872	17,001,124	3,367,537	20,368,661
1873	18,917,779	3,464,059	22,381,838

Man kann den Erlös aus dem Verkauf auf mindestens 60 Mill. Fr. schätzen. Die Winzer verkaufen ihre Trauben oder schon gepressten Wein zu sehr guten Preisen, welche ihnen meistens baar bezahlt werden, und sehen daher ihr Eigenthum von Jahr zu Jahr im Werthe steigen. Die Hektare Weingarten hat sich auch seit 30 Jahren um das Vierfache ihres damaligen Preises erhöht.

Ueber die so sehr gefürchtete Reblaus (Phylloxera) bringt Planchon[2]) (in Montpellier) folgende Mittheilungen. Die Reblaus stammt aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika. Im Jahre 1854 war der amerikanische Entomolog M. Asa Fitch von der Regierung beauftragt worden, die für die Landwirthschaft nützlichen und schädlichen Insecten zu beschreiben. Er entdeckte auf den Weinstöcken des Landes (Staat Newyork) kleine Gallen auf der inneren Oberfläche der Blätter. Im Hintergrunde jeder Galle sah er eine Art Laus mit rundlichem, convexem Körper, mit kurzen

1) Fordos, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 12 p. 530.
2) Wochenbl. für Land- und Forstwirthschaft 1874 p. 215; Polyt. Centralbl. 1874 p. 671.

Tatzen. Fast träge in ihrer engen Zelle, schien diese Klausnerin, unverkennbar Weibchen, nur eine Eier legende Maschine zu sein; denn ihre Eier, die aufgehäuft um sie herum lagen, überstiegen häufig die Zahl von mehreren Hunderten. Aus diesen Eiern entwickelten sich Junge von ganz kleinen Dimensionen, die sich nach oben an der Weinrebe bewegten, und von denen jedes einen Punkt eines jungen Blattes anstach. Durch diesen Stich entstand wieder eine neue Galle, wo sie sich einschlossen, um die nämlichen Phasen, wie ihre Mutter, durchzumachen. Diese Gallen nannte Fitch *Pemphygus vitifoliae,* und er glaubte, dieses Insect verursache keinen ernstlichen Schaden. Das gleiche Insect wurde in den Gewächshäusern für Weintrauben von Hammersmith bei London im Jahre 1863 und an anderen Punkten von England und Irland in den Jahren 1867 und 1868 von dem berühmten Entomologen Westwood entdeckt; er nannte es *Peritymbia vitisana.*

Es ist constatirt, dass die Phylloxera sich zuerst in der Nähe von amerikanischen Rebwürzlingen zeigte, und zwar hat sie sich zuerst in Floirac bei Bordeaux gezeigt, mitten in direct importirten amerikanischen Weinreben. In Klosterneuburg bei Wien erschien sie ebenfalls auf amerikanischen Reben, ebenso in Portugal, in der Gegend von Oporto. In Frankreich sind es zwei Herde, von denen aus die Krankheit weiter verbreitet wird, der eine im Südwesten und der andere bei Bordelais. Im Jahre 1865, wo sich die Krankheit zuerst zeigte, war es ein einziger Punkt bei Pujault (Gard), auf dem rechten Ufer der Rhône; 1866 war dieser Punkt schon eine grosse Fläche geworden; weiter bot Vaucluse neun zerstreute Herde, Bouches-du-Rhône zwei dar. Im Jahre 1867 bedeckt schon eine grosse Fläche Vaucluse und einen Theil von Gard, eine andere die Bouches-du-Rhône von zwei Seiten der Alpenkette; im Jahre 1868 ist der ganze Umkreis von Bas-Rhône inficirt; im Jahre 1869 sind die zwei Flächen vereinigt und in der gleichen Zeit sich ausbreitend gegen Norden bis Donzère, gegen Osten bis zu den Grenzen von Aix in der Provence, gegen Westen fast bis an die Thore von Nîmes. Endlich zeigen sich verschiedene isolirte Angriffspunkte in Loriol und Crest (Drôme) gegen Norden, in Ollioules und Toulon gegen Westen, in Lunel-Viel, in Saint-Gely du Fesc, in dem Arrondissement von Montpellier (Hérault). Weniger rasch schreitet das Uebel in dem Bassin der Gironde vorwärts; es respectirt Médoc.

Die kältesten Winter und die wärmsten Sommer schaden diesem heillosen Insect nicht. Es wäre zu umständlich, wenn wir im Detail die einzelnen Versuche angeben wollten, welche man gemacht hat, um die Weinstöcke von demselben zu befreien. Nur in kurzen Zügen wollen wir die Hauptversuche anführen.

1) Die Ueberschwemmung wurde an einigen Orten angewendet, und durch sie wurden meistens günstige Erfolge erzielt; allein die Sache ist nicht so einfach, wie sie aussieht, und nicht überall ausführbar.

2) Die chemischen Mittel, welche zur Vertilgung des Insectes versucht wurden, sind ungenügend und zerstören häufig mit dem Insect auch die Pflanze.

3) Was das Insect (*Acarus*) betrifft, welches die Phylloxera zerstören soll, so ist diese Zerstörung noch eine offene Frage. Die sogenannten Feinde der Phylloxera sollen sich sehr rasch vermehren. Planchon hat bei seiner Abreise von Amerika, am 4. October 1873, eine grosse Anzahl dieser Insecten (*Tyroglyphus*) mitgenommen. Dieses Insect ist schon im Jahre 1869 von Raspail inmitten der Phylloxeren nachgewiesen worden, und zwar auf den Wurzeln verfaulter Weinstöcke. Jedenfalls darf man noch nicht zu sehr auf dieses Hülfsmittel rechnen. Die Versuche werden eifrig fortgesetzt.

Wenn die Rettung für die nicht überschwemmbaren Weinberge Frankreichs aus Amerika kommen soll, so wäre es vielleicht unter der Form von Weinstöcken, welche dem Feinde der französischen Weinstöcke widerstehen.

C. *Bierbrauerei.*

Die Braun'sche continuirliche Malzdarre[1]) ist sehr beachtenswerth. Sie nimmt sehr wenig Raum ein, bildet einen stehenden Cylinder, der entweder für sich freistehend unter Dach oder in einem Gebäude aufgestellt werden kann. Derselbe kann je nach Wunsch mit einem Mantel aus Mauerwerk oder mit einem Doppelmantel von Eisen umgeben werden. Die Hauptbestandtheile in demselben sind der Calorifer (Heizofen) mit Luftheizung und der bewegliche Dörrcylinder mit Rumpf, Malzkeimfang mit Dunstabzug. Der Calorifer besteht aus drei Abtheilungen (Etagen), dem Heizraum aus Chamottsteinen zum Fertigmachen des Feuers, dem Kasten von Gusseisen zur Vertheilung der Hitze in die sich zuerst abwärts ziehenden Röhren und dem Kasten von Eisenblech zum Sammeln der durch die sich aufwärts ziehenden Röhren strömenden Wärme. Die erste Etage enthält den Feuerrost, den Schürhals mit Heizthüre, den Aschenbehälter mit Thüre und die Luftzuführungskanäle; die zweite Etage ist mit 10 um die erste gestellten Heizröhren von Gusseisen, die dritte Etage ebenfalls mit 10, mit den vorgenannten correspondirenden Wärmeröhren von Eisenblech und dem Rauchfang versehen. Der Malz-Dörrcylinder, ganz von Eisen construirt, welcher mittelst einer einfachen mechanischen Vorrichtung mit wenig Kraftaufwand durch Hand- oder Maschinenbetrieb in Bewegung gesetzt wird, besteht aus einer hohlen Spindel von Gusseisen, durch welche runde Eisenstäbe, eine Schraubenlinie bildend, diametral durchgesteckt und mit Sandschienen durch Ansatz und Vernietung verbunden sind; letztere sind oben und unten wieder mit Reifen verbunden, wovon der untere zum Anschlagen bei der Bewegung des Cylinders hergerichtet ist. Der so gebildete Cylinder steht auf einer Kreuz-Traverse, an welche er auch alle Secunden anschlägt und so eine schüttelnde, rüttelnde Bewegung hervorbringt; die obere Traverse dient zur Führung. Die Horden von durchlöchertem Eisenblech oder von Drahtgeflecht sind auf die erwähnten Stäbe in der Art aufgelegt und befestigt, dass sie Schrauben-

---

1) C. F. Braun, Württemb. Gewerbebl. 1873 Nr. 51; Polyt. Centralbl. 1874 p. 207.

gänge mit aufgebogenem Rande gegen Aussen bilden, auf welchen das in den aufgesetzten Rumpf eingebrachte Grünmalz mittelst der durch das Anschlagen hervorgebrachten schüttelnden und rüttelnden Bewegung sich fortwährend abwärts bewegt, dabei sich dreht und wendet und allseitig von dem ihm entgegen kommenden heissen Luftstrom umgeben ist, der sehr stark wirkt, da die Steighöhe der Luftsäule ihren Durchmesser vier Mal enthält. Dieser Cylinder hat zwei Gänge, auf welche das Grünmalz durch die mittelst Schieber verstellbaren Oeffnungen in dem Rumpf gleichmässig vertheilt wird. Derselbe ist in fünf Regionen eingetheilt, deren Temperatur durch eine äussere Schiebvorrichtung zum Zulassen und Absperren der kalten Luft je nach Erforderniss der in Beziehung auf die Farbe des Malzes gewünschten Qualität und der damit im Zusammenhange stehenden Zeitdauer von 40 auf 90° R. in der untersten Region gebracht werden kann. Das so gedörrte Malz wird unten zu beiden Seiten des Dörrapparates durch dem Zweck entsprechende Schachtöffnungen in passend untergestellte Gefässe ausgeworfen, ebenso die Malzkeime, welche, durch das Dörren mürbe geworden und zerkleinert, nach und nach durch die untersten Horden auf den Malzkeimfang fallen, welcher sie durch die Abführungsschächte auswirft. Das Dunstrohr, welches mitten durch den Rumpf geht, führt die entwickelten Wasserdämpfe ab und kann mit dem Rauchfang (Schornstein) zusammengeführt werden. Der Neigungswinkel der windschiefen Fläche und der Abstand der Darrhorden unter sich sind bei den zu wählenden Dimensionen für eine sachgemäss constructive Ausführung der Apparate die maassgebenden Factoren. Es lassen sich darnach behufs Erzielung der günstigsten Resultate nur zwei Grössen ausführen und zwar: Erste Grösse von 1,5 Meter Durchmesser im Lichten, zwei Gängen, 4 Quadratmeter Grundfläche; Leistung in 24 Stunden 40 Zollcentner Darrmalz. Preis loco Wien 4000 fl. Zweite Grösse von 3 Meter Durchmesser im Lichten, vier Gängen, 16 Quadratmeter Grundfläche; Leistung in 24 Stunden 300 Zollcentner Darrmalz. Preis loco Wien 20,000 fl.

Die Vortheile dieses neuen Systems bestehen in Folgendem: Einfachheit in Construction, Ausführung und Betrieb; Ersparniss an Raum, allseitige Sicherheit im Betrieb, namentlich Erzielung eines gleichmässig gedörrten, mürben und schmackhaften Malzes, mit gänzlichem Ausschluss von Glas- oder Steinmalz; Ersparniss an Zeit, Arbeitskraft und Brennmaterial; Ersparniss an Malz; Reinigung des Malzes, Beseitigung und getrennte Abführung der Malzkeime; Aufhebung aller Handarbeit während des Dörrens und Aufhebung des beschwerlichen Umschaufelns in den Darren, sowie grösste Feuersicherheit.

Der mechanische Malz-Darr- und Keimapparat nach dem System von Jos. Gecmen[1]) verdient als eine wichtige Neuheit im Bereiche der Brauerei Beachtung. Ein solcher Apparat ist seit Kurzem in der mechanischen Mälzerei von Jac. Zboril und Comp. in Simmering bei Wien in Thätigkeit. Die Maschinenfabrik Germania, vormals

1) Jos. Gecmen, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 204; Polyt. Centralbl. 1874 p. 796.

J. S. Schwalbe und Sohn, in Chemnitz, welche den Bau von Brauereimaschinen als Specialität betreibt, hat die Anfertigung der Gecmen'schen Apparate in die Hand genommen, und im September d. J. soll auch in der Chemnitzer Societätsbrauerei zu Altendorf ein Gecmen'scher Apparat aufgestellt werden. Als Hauptvortheile dieses Apparates sind zu bezeichnen: 1) Der continuirliche Betrieb zur Erzeugung einer gleich grossen Quantität Malzes auch bei wärmerer Temperatur. 2) Erzeugung eines gesunden, schmackhaften Malzes. 3) Raumersparniss bezüglich der Mälzerei-Anlage. 4) Wegfall der difficilen Malzarbeit und der hohen Arbeitslöhne. 5) Vermeidung des Verlustes durch Zertreten von Körnern. Reck u. Joachim[1]) liessen sich (in Bayern) ein Patent auf eine Malzentkeimungs- und Putzmaschine ertheilen. Man sehe die Details in der Patentbeschreibung.

Griessmayer[2]) untersuchte das Lupulin. Um über die bereits von Lermer[3]) vermuthete Existenz eines Alkaloids im Hopfen Gewissheit zu erlangen, wurden 10 Pfd. Hopfen mit ca. 3 Hektoliter Wasser 3 Stunden lang gekocht, dann zur Entfernung des Hopfens über den Hopfenseiher auf die Kühle gelassen, wieder in den Hopfenkessel zurückgebracht und nach weiterem 7stündigen Einkochen auf ein Volum von 75 Litern concentrirt. Die eine Hälfte dieses Decoctes wurde mit Aetzkali, die andere mit Magnesia usta destillirt, und so ca. 25 Liter Destillat gewonnen. Beide Destillate reagirten stark alkalisch, rochen heftig und unzweifelhaft nach Trimethylamin und daneben etwas ammoniakalisch; mit Essigsäure gaben sie sehr schwache, mit Salzsäure sehr starke Nebel. Mit salpetersaurem Kobalt behandelt, ergaben beide Niederschläge; doch war die darüber stehende Flüssigkeit aus dem Kalidestillat grün, aus dem Magnesiadestillat aber rosa gefärbt. Die Vermuthung, dass daher in letzterem kein Ammoniak enthalten sein werde, erwies sich aber als trügerisch. Nur die Quantität desselben war geringer. Im Uebrigen verhielten sich beide Destillate so gleichförmig, dass Verf. sie in seiner Darstellung nicht getrennt behandelt. Das gesammte Destillat wurde nun auf verschiedene Schalen vertheilt und theils mit Oxalsäure, theils mit Schwefelsäure und theils mit Salzsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Da sich hierbei kein erheblicher Unterschied zeigte, so wird der Einfachheit halber im Folgenden nur von mit Salzsäure neutralisirtem Destillate die Rede sein. Verf. hat beobachtet, dass alle diese Flüssigkeiten beim Eindampfen sauer wurden, was jedenfalls von der Dissociation des Ammoniaksalzes und vielleicht auch des Trimethylamins herrührt. Auch wurden die Anfangs fast farblosen Flüssigkeiten bei längerem Eindampfen braun und schied sich eine anscheinend amorphe Substanz aus, welche sich in Flocken zusammenzog. Unter dem Mikroskope aber sah sie

1) Reck u. Joachim, Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1874 p. 167; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1139.

2) Griessmayer, Dingl. Journ. CCXII p. 67; Polyt. Centralbl. 1874 p. 604; Chem. Centralbl. 1874 p. 328; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 8 et 9 p. 410.

3) Jahresbericht 1863 p. 528.

aus wie Kugelbakterien im ruhenden Zustande, etwas röthlich gefärbt und daneben jene schilfartigen Gebilde, welche auf der Seite liegend wie gestreckte Sicheln aussehen. Der trockne Eindampfungsrückstand wurde nun mit kaltem absoluten Alkohol digerirt; es blieb der grösste Theil desselben ungelöst und erwies sich als Salmiak, was durch die Reaktionen mit Kali und Kalkhydrat, durch den Geruch, durch die Nebel, durch das Platinsalz und durch das Nessler'sche Reagens sichergestellt wurde. Die alkoholische Flüssigkeit wurde nun zum Kochen erhitzt und nach kurzem Kochen erkalten gelassen; es krystallisirte ein voluminöser Niederschlag heraus, welcher aus salzsaurem Trimethylamin bestand. Erhitzte man dieses Salz mit Natronlauge, so trat der scharfe, charakteristische Häringslakengeruch auf; leitete man die so entwickelten Dämpfe in eine farblose Flamme, so wurde dieselbe intensiv gelb gefärbt. Behandelte man das Salz mit Natron in der Kälte, so gab ein in Essigsäure getauchter Stab darüber gehalten fast keine Reaktion, ein in Salzsäure getauchter Stab aber dicke Nebel. Versetzte man das Salz mit Platinchlorid, so erhielt man binnen kurzer Zeit einen schönen orangefarbigen oktaëdrischen Niederschlag. Ueber die Identität dieses Salzes mit salzsaurem Trimethylamin konnte kein Zweifel sein; es fragte sich nur, ob nicht etwa auch Methylamin demselben beigefügt sei. Ein in dieser Richtung angestellter Versuch, durch den Aethylester der Oxalsäure eine Trennung zu bewerkstelligen, misslang, da sich in der in einer Kältemischung von —14° C. stehenden Röhre bei der Destillation mit Kali nichts condensirte. Der Rest der alkoholischen Flüssigkeit, aus welcher der grösste Theil des Trimethylamins auskrystallisirt war, wurde nun weiter im Wasserbade eingedampft, bis ein deutliches Knistern und Spritzen eintrat; dann überliess man den Alkohol der Verdunstung, nahm hierauf die Masse mit Wasser auf und schüttelte sie in einem engen Cylinder mit Kali und Aether. Es entwickelte sich dabei sofort wieder ein starker Trimethylamingeruch. Nach längerem Stehen hob man die ätherische Schichte vorsichtig mit der Pipette ab, brachte sie in eine Glasschale und überliess sie der Verdunstung. Es resultirte hierdurch eine braungelb gefärbte, alkalisch reagirende Flüssigkeit von eigenthümlichem, fast an Coniin erinnerndem Geruche, kühlendem, aber nicht bitterem Geschmacke. Ein Tropfen unter das Mikroskop gebracht zeigte ausser den oben schon genannten Schilfen und Sicheln vierseitige Blättchen mit verschwommenen Ecken und solche mit einer zugespitzten rhombischen Ecke, sowie endlich Quadranten oder Schmetterlingsflügeln ähnliche, etwas röthlich gefärbte Blättchen. Das Filtriren durch ein ganz kleines Filter half nichts; es schieden sich auch im Filtrat die oben genannten Formen aus und trocknete dasselbe Filtrat schliesslich ganz ein. Mit Wasser befeuchtet, reagirte dasselbe Filtrat jedoch immer wieder alkalisch und gab alle die sogleich zu beschreibenden Reaktionen; dieselben wurden, mit Ausnahme der Platinreaktion, auf dem Uhrglase durchgeführt. Mit Platinchlorid entsteht zunächst keine Reaktion; auf Zusatz von Alkohol und Aether nach einiger Zeit ein amorpher grüngelber Niederschlag; mit concentrirter Schwefelsäure und saurem chromsauren Kali violette Färbung. Mit rauchender Salpetersäure zunächst gelbe Färbung; nach einer halben Minute aber wird

diese grün, dann ganz dunkelgrün, am Rande in's Blaue spielend; nach einer weiteren halben Minute farblos. Mit Gerbsäure, Silbernitrat, Fehling'scher Lösung und Quecksilberchlorid weisse Niederschläge. Mit Goldchlorid gelbweisser, in Salzsäure löslicher Niederschlag. Mit $^1/_{10}$ normaler Jodlösung brauner Niederschlag. Mit Bromdämpfen sofort weisse, dann gelbe Färbung; mit Brom selbst schwefelgelber Niederschlag, welcher orange und braun wird. Mit Phosphorwolframsäure voluminöser gelbweisser Niederschlag. Mit dem Nessler'schen Reagens die Ammonreaktion, mit Chlorwasser nichts. Ein Versuch, mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Oxalsäure Krystallisationen hervorzurufen, misslang. Die Menge des immerhin annähernd charakterisirten Alkaloides, welchem der Verf. den alten Namen Lupulin revindicirt, war zu unbedeutend, als dass auch nur eine Stickstoffbestimmung damit hätte gemacht werden können; er unterlässt daher hierüber auch jede Vermuthung. Da das Alkaloid flüchtig ist, so liegt die Möglichkeit vor, dass dasselbe nur flüssig (und gasförmig) existirt und ausser den Schilfen auch die übrigen Krystallformen nur unwesentliche Begleiter desselben sind. Die Analogie mit dem Coniin und Nicotin, welche, nebenbei bemerkt, gegen rauchende Salpetersäure sich etwas ähnlich verhalten, spräche dafür. Verf. wendet sich hierauf zur Beseitigung von Einwürfen, welche sich naturgemäss gegen die obige Darstellung erheben, theilt dann Versuche mit, welche zeigen, dass nicht in allen Hopfensorten Trimethylamin vorkommt, und weist schliesslich nach, dass die im Hopfen vorhandenen Stoffe auch in das Bier übergehen.

Das Pasteurisiren von Bier ist zuerst von Velten[1]) (in Marseille) und dann von Dreher (in Wien) und von anderen grossen Brauereien mit bestem Erfolg angewendet worden, um Exportbier haltbarer zu machen und vor dem Verderben zu schützen. Es besteht bekanntlich darin, dass man die zum Versandt fertigen Flaschen verkorkt etwa eine halbe Stunde lang in ein Wasserbad stellt, welches 46—48° C. oder noch etwas wärmer ist, und dann schnell abkühlt. Ueber die in dieser Richtung in der Brauerei Weihenstephan erzielten günstigen Resultate berichtet C. Lintner[2]) Folgendes: 1) Das Bier wird haltbarer, kann ohne Gefahr an wärmeren Orten aufbewahrt und in weite Fernen versandt werden. 2) Das Bier trübt sich beim Erwärmen nicht und bildet erst nach längerer Zeit einen kleinen Bodensatz, der um so spärlicher ausfällt, je mehr das Bier vor der Einfüllung in die Flaschen abgelagert war. 3) Der Geschmack wird durch das Pasteurisiren etwas weichlicher, namentlich bei lichteren Bieren, was sich aber durch das Lagern wieder verliert. 4) Das Schäumen des Bieres wird bei guter Verkorkung in keiner Weise beeinträchtigt. Es scheint also, dass die zurückgebliebenen Hefetheilchen, welche ein leichtes Sauerwerden in wärmerer Temperatur veranlassen, schon durch eine Erwärmung, die noch unter 50° bleibt, unwirksam gemacht werden, doch scheint dies nur temporär

1) Jahresbericht 1867 p. 485.

2) C. Lintner, Bayer. Bierbrauer 1874 Nr. 1 p. 5; Polyt. Centralbl. 1874 p. 194; Chem. Centralbl. 1874 p. 200; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 308.

zu sein, und bei Flaschenbieren, die sehr lange dauern sollen, empfiehlt sich die Anwendung einer noch höheren Temperatur (bis 54⁰ und darüber) oder noch besser wiederholtes Erwärmen. Noch nach $1^3/_4$ Jahren wurde ein so behandeltes Bier schmackhaft befunden.

Isidor Redlich[1]) bringt eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens der Londoner Brauerei, ebenso auch[2]) des Wiener Brauverfahrens.

Feschotte[3]) liess sich auf ein Bierklärmittel, von ihm Diulisis genannt, ein Brevet in Frankreich geben. Dasselbe besteht aus Hausenblase, Weinsäure und Natriumcarbonat.

L. de Sourdeval[4]) hat sich auch in Frankreich ein Brevet auf sein Bier aus Rübensaft[5]) ertheilen lassen. Der Saft der Rübe wird allein oder mit Bierwürze gemischt angewandt, nachdem man ihm zuvor mit einer Säure (mit welcher? d. Redact.) oder besser mit saurem Calciumphosphat behandelt.

C. Himly[6]) veröffentlichte 15 Analysen der in Kiel gebräuchlichsten Biere. In der Tabelle Nr. I sind dieselben nach dem abnehmenden Quantum des Malzextractes geordnet; in der Tabelle Nr. II nach dem abnehmenden Gehalte an Alkohol. Ausserdem ist bei jedem einzelnen die betreffende Menge an Phosphorsäure und Wasser hinzugefügt. Was die Phosphorsäure anlangt, so stammt dieselbe aus der Gerste und dem Hopfen. Daher kann auch aus dem Gehalte an Phosphorsäure ein einigermaassen begründeter Schluss auf das zum Brauen gebrauchte Quantum an Malz und Hopfen gezogen werden. Bekanntlich wird von den Bierbrauern nicht selten

Nr. I.

Biersorte	Malzextract	Alkohol	Phosphorsäure	Wasser
Kopenhagener Doppelbier	13,68	2,16	0,065	84,16
(Arp) Salvator	8,20	4,10	0,084	87,70
Waldschlösschen	6,50	3,84	0,088	89,66
(Erich) Erlanger b.	6,22	3,95	0,074	89,83
Berliner Actienbier	6,20	3,44	0,068	90,36
(Betz) Eckernförder	6,10	3,05	0,062	90,85
Schlüter	6,09	3,60	0,074	90,31
Scheibel	6,00	3,12	0,064	90,88
Erlanger	5,70	3,57	0,070	90,73
(Ehrich) Erlanger a.	5,62	3,04	0,076	91,34
Hoff'sches Malzextract	5,60	3,04	0,075	91,36
(Eger u. Co.) Christiania	5,54	3,77	0,088	90,69
(Henniger) Erlanger	5,50	2,60	0,072	91,90
Dreiss	5,40	3,10	0,060	91,50
Arp	5,00	3,25	0,056	91,75

1) Isidor Redlich, Der bayer. Bierbrauer 1874 Nr. 6 p. 81.
2) Der bayer. Bierbrauer 1874 Nr. 10 p. 137; Nr. 11 p. 148 u. Nr. 12 p. 158.
3) Feschotte, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 1 p. 46.
4) L. de Sourdeval, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1421.
5) Jahresbericht 1873 p. 622.
6) C. Himly, Chronik der Kieler Universität 1873. (Eingelaufen den 20. Juni 1874.)

Nr. II.

Biersorte	Alkohol	Malzextract	Phosphorsäure	Wasser
(Arp) Salvator	4,10	8,20	0,084	87,70
(Erich) Erlanger b.	3,95	6,22	0,074	89,83
Waldschlösschen	3,84	6,50	0,088	89,66
(Eger u. Co.) Christiania	3,77	5,54	0,088	90,69
Schlüter	3,60	6,09	0,074	90,31
Erlanger	3,57	5,70	0,070	90,73
Berliner Actienbier	3,44	6,20	0,068	90,36
Arp	3,25	5,00	0,056	91,75
Scheibel	3,12	6,00	0,064	90,88
Dreiss	3,10	5,40	0,060	91,50
(Betz) Eckernförder	3,05	6,10	0,062	90,85
(Erich) Erlanger a.	3,04	5,62	0,076	91,34
Hoff'sches Malzextract	3,04	5,60	0,075	91,36
(Henniger) Erlangen	2,60	5,50	0,072	91,90
Kopenhagener Doppelbier	2,16	13,68	0,065	84,16

Stärkezucker, Zuckermelasse oder Spiritus mit verwendet. Durch die Beachtung des Phosphorsäure-Gehaltes kann in dieser Beziehung einige Controle geführt werden. Der Gehalt an Malzextract und Alkohol zusammen genommen müsste in einer gewissen Proportion zur Phosphorsäure stehen, wenn die ersteren nur aus Hopfen und Malz entstanden sind [1]).

Ch. Mène [2]) veröffentlichte eine Anzahl von Malz- und Bieranalysen. Der Maassstab, den man in Frankreich an derartige Analysen legt, scheint ein minder riguröser zu sein als der in Deutschland allgemein übliche. Wir sehen daher von allen Details der Arbeit von Mène ab. Dragendorff [3]) macht Mittheilung über den Nachweis fremder Bitterstoffe im Biere [4]).

Literatur.

1) Heiss, Die Bierbrauerei, neu bearbeitet von G. Griessmayer. 6. Auflage. Augsburg 1874. Lampart u. Comp.

Die bis jetzt erschienenen Lieferungen des unter den Braupraktikern weit verbreiteten Werkes liefern den Beweis, dass die Umarbeitung in die geeignetsten Hände gekommen, die der neuen Auflage das Gewand einer durchaus neuen, den theoretischen und praktischen Theil des Brauwesens vollständig umfassenden zu geben im Stande sind. Von grösstem Interesse ist das Kapitel „Ueber die Gährung im Allgemeinen", welches sich, wie das Referat über das vorliegende Buch im Bayer. Bierbrauer 1874 Nr. 8 mit völligem Rechte bemerkt, in der Hand des Verf.'s zu einer Monographie über Gährung gestaltet, die eine Abhandlung für sich bildet

1) Vergl. Fr. Keller's Bierprüfungsmethode, Jahresbericht 1856 p. 229.

2) Ch. Mène, Compt. rend. LXXIX p. 65; Dingl. Journ. CCXIII p. 260; Chem. Centralbl. 1874 p. 520.

3) Dragendorff, Archiv der Pharm. 1874 I p. 293 u. 389; Dingl. Journ. CCXIV p. 233.

4) Vergl. Jahresbericht 1869 p. 468; 1873 p. 632, 635. (Ich nehme die Gelegenheit wahr, hier hervorzuheben, dass die meisten von den Hopfensurrogaten, auf deren Bitterstoffe Dragendorff fahndet, in der Bierfabrikation nie Anwendung finden. R. W.)

und nicht nur für den denkenden Brauer von instruktivem Werthe ist, sondern auch in chemischen und botanischen Kreisen lebhaftes Interesse erwecken wird. Wenn wir uns bisher vergebens bemühten, in anderen Lehrbüchern theoretisch- oder technisch-chemischer Natur die verschiedenen vielfach in einander gehenden Erscheinungen der Gährung, Verwesung und Fäulniss in scharfer Zeichnung von einander getrennt zu erblicken, finden wir vielmehr hier eine Stärke in der Definition und eine Consequenz in der Durchführung eines ebenso praktischen als theoretisch richtigen Klassifikationsprincipes, dass endlich Klarheit in dieses viel verworrene und schwer zu umfassende Gebiet kömmt. Obwohl die Chemiker sich gern verleiten lassen, einen einseitig chemischen Standpunkt zu Fragen dieser Art einzunehmen, so können wir dem Verf. nachrühmen, dass er vielmehr gerade die botanische und pflanzenphysiologische Seite derselben besonders hervorhebt und darauf fussend, eine ebenso neue als — wie uns scheint — glückliche Systematik in der Behandlung dieser Materie entwickelt.

Da es unmöglich ist, heute über Gährung zu sprechen, ohne die Namen Liebig, Pasteur, Traube, Ad. Mayer und O. Brefeld fortwährend zu citiren, so ergiebt sich die Nothwendigkeit eines kleinen geschichtlichen Excursus wohl von selbst. Für den Uebersetzer der Alkoholgährung Pasteur's konnte es keine schwierige Aufgabe sein, ein Bild der Entwickelung der Gährungstheorien zu liefern, und in der That finden wir hier in engen Rahmen und in deutlichster Charakterisirung die rein mechanische Auffassung Liebig's, die physiologische Pasteur's, sowie dessen neueste Anschauungen entwickelt. Mit besonderer Vorliebe behandelt der Verf. die modernste Theorie — die pathologische — über die Alkoholgährung. O. Brefeld hat eine vielbesprochene Arbeit über Alkoholgährung geliefert und wir sehen, dass Griessmayer diese neuen, durch elegante (wenn auch nicht unanzweifelbare) Beweisführung gestützten Ansichten sofort für das Buch verarbeitet und dessen Verhältnissen angepasst hat und dass er dieselben — und hoffen wier, auch berechtigt — mit Wärme vertritt. Auch die neuesten Arbeiten von Béchamp, Blondeau und Schützenberger sind berücksichtigt. Die genauesten Detailuntersuchungen über die Hefe, und andere verwandte *Ascomyceten*, über die Propagation und Fruktifikation der *Mucorineen* und anderer Schimmelpilze, die dem mit dem Mikroskope arbeitenden Praktiker so viele Räthsel zu lösen geben und welche mit Bezugnahme auf die Quellen durchgeführt sind, werden dem Brautechniker eine Fülle der Aufklärung verschaffen.

2) Gustav Noback, Die Bierproduktion in Oesterreich-Ungarn, im Deutschen Reiche etc. Herausgegeben bei Gelegenheit der internationalen Brauerversammlung in Wien während der Weltausstellung 1873. Wien 1873. C. Fromme.

3) Officieller Ausstellungsbericht herausgegeben durch die Generaldirection der Weltausstellung. Bier, Malz, sowie Maschinen und Apparate für Brauereien und Mälzereien. Bericht von Gustav Noback. Wien 1874. k. k. Hof- u. Staatsdruckerei.

Die beiden vorstehenden Schriften des auf dem Gebiete der Brautechnik rühmlichst bekannten Verf's. sind statistische und technologische Musterarbeiten, durch deren Herausgabe sich der Verf. um die Volkswirthschaftslehre und die Gährungsgewerbe hoch verdient gemacht hat.

4) N. Galland, Faits et observations sur la brasserie. Paris 1874. Berger-Levrault et Cie.

In der alle Beachtung verdienenden Broschüre ist eine neue Art der Malzbereitung, von dem Verf. „pneumatische Mälzerei" genannt, geschildert.

5) C. Schneider (in Worms), Die Mälzerei. Chemie und Physiologie der Malzbereitung. Mit 22 Abbildungen und 8 Tafeln. Leipzig 1874. O. Spamer.

D. *Spiritusbereitung.*

E. Schulze und M. Märcker[1]) veröffentlichten Studien über den Brennereiprocess[2]). Die schlechte Spiritusausbeute aus den im Sommer 1870 gewachsenen Materialien — Gerste und Kartoffeln — gab den oben Genannten zunächst Veranlassung zur Ausführung ihrer Versuche. Es bestand die Absicht, nicht nur eine möglichst genaue Analyse der beim Brennereiprocess zur Verwendung kommenden Materialien vorzunehmen, sowie auch die resultirenden Produkte des Brennereibetriebes, Maische, Schlempe u. s. w., auf ihre näheren Bestandtheile zu untersuchen, sondern es sollten namentlich auch die während des Maisch- und Gährungsprocesses vor sich gehenden Veränderungen dieser näheren Bestandtheile einem eingehenden Studium unterzogen werden. Obwohl nun diese Studien wegen äusserer Verhältnisse nicht ganz in der ausgedehnten Weise zur Ausführung gelangten, wie es beabsichtigt war, so bietet doch die in der Hauptsache zum Abschluss gekommene Arbeit einen werthvollen Beitrag zur Lösung der in so vielen Punkten noch unaufgeklärten Frage, und es ergaben sich im Verlaufe derselben eine grosse Menge theoretisch wie praktisch wichtiger und interessanter Beobachtungen. Wir unterlassen daher, indem wir im Nachstehenden die Hauptresultate dieser Arbeit mittheilen, nicht, diejenigen unserer Leser, welche sich speciell für den Gegenstand derselben interessiren, auf die ausführliche Originalabhandlung zu verweisen.

Was die Untersuchung der Kartoffeln betrifft, so fasst Märcker, welcher über die gemeinschaftliche Arbeit der oben Genannten referirt, die Resultate derselben in nachstehenden Sätzen zusammen:

1) „Der aus dem specifischen Gewicht und aus der direct ausgeführten Trockenbestimmung berechnete Stärkemehlgehalt der Kartoffeln zeigte mit dem analytisch ermittelten Stärkemehlgehalt eine sehr annähernde Uebereinstimmung; es besitzt daher die Methode der Bestimmung des spec. Gewichtes zur Berechnung des Stärkemehlgehaltes der Kartoffeln eine für die Praxis durchaus hinreichende Genauigkeit."

2) „Die Kartoffeln besassen ausser dem Stärkemehlgehalt 3,4—4,7 Proc. lösliche, nicht stärkemehlartige Stoffe. Der Vergleich zwischen den löslichen und den unlöslichen Stoffen zeigte, dass von dem Gesammtgehalt an stickstoffhaltigen Stoffen ungefähr 50 Proc. (46,7—62,6), von dem Gesammtgehalt an Mineralstoffen 94 Proc. (92,0—96,6) in Wasser löslich waren."

3) „Die löslichen stickstoffhaltigen Stoffe der Kartoffeln bestehen nur zum Theil aus coagulirbaren Eiweissstoffen; ihr dialytisches Verhalten gegen vegetabilisches Pergament lässt vermuthen, dass der grössere Theil derselben

---

1) E. Schulze und M. Märcker, Centralbl. für Agriculturchemie 1873 p. 270; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1102; Chem. Centralbl. 1874 p. 649.

2) Jahresbericht 1872 p. 596.

aus diffundirbaren und unkrystallisirenden Verbindungen besteht. Eine solche Verbindung wurde in Gestalt von Asparagin nachgewiesen und dargestellt."

Bei einem derartigen Versuch konnten allerdings nur ca. 6 Proc. des diffundirbaren Stickstoffes in Form von Asparagin erhalten werden. Es kann jedoch keinem Zweifel unterliegen, dass damit auch nicht annährend die ganze Menge der im Diffusat des Kartoffelsaftes enthaltenen krystallisirenden Substanzen gewonnen ist, da die in grossem Ueberschuss anwesenden Mengen von Traubenzucker (30 — 40 Proc. des Wasserextractes) das Asparagin und andere krystallinische Substanzen durch ihre Gegenwart am Krystallisiren gehindert haben können. Es ist zu erwarten, dass die Fortsetzung der Untersuchung in dieser Richtung zu weiteren Resultaten führt, wenn man z. B. den Traubenzucker durch Gährung fortschafft etc.

Es mag bemerkt werden, dass bei der Kartoffelschlempe die Darstellung von Asparagin auf dem Wege der Diffusion nicht gelungen ist. Ob nun das Asparagin im Verlaufe der Gährung zerstört ist, oder ob dasselbe durch die entstandenen Gährungsprodukte am Krystallisiren gehindert ist, lassen die Verff. vorläufig dahingestellt sein. Da das Asparagin bei der durch Caseïn eingeleiteten Gährung in asparaginsaures und später in bernsteinsaures Ammoniak übergeführt wird, so hält Märcker die Zersetzung desselben auch bei der Alkoholgährung nicht für unmöglich.

4) „Die stickstofffreien löslichen Bestandtheile der Kartoffeln sind gleichfalls zum grössten Theil leicht diffundirbar. Es scheinen daher wesentliche Mengen von Pflanzengummi und löslichen Pektinstoffen in denselben nicht vorzukommen. Der Kohlensäuregehalt der Asche der löslichen Bestandtheile der Kartoffeln lässt vermuthen, dass ein Theil der löslichen stickstofffreien Bestandtheile durch Salze von Pflanzensäuren gebildet wird."

5) „Durch zweimonatliches Lagern (vom December bis Februar) waren in den Kartoffeln folgende Veränderungen vor sich gegangen: Die in Wasser löslichen Stoffe hatten eine Vermehrung von 3,44 auf 4,72 Proc. erfahren. Diese Vermehrung hatte ausschliesslich die stickstofffreien Stoffe, Pflanzensäuren etc. (0,36 auf 1,61 Proc.), und den Zucker (1,22 auf 1,52 Proc.) betroffen; dagegen war bei gleichem Gehalt an Gesammtstickstoff der Gehalt an löslichen stickstoffhaltigen Stoffen gesunken (1,02 auf 0,78 Proc.)."

6) „Vergleichende Untersuchungen der löslichen Stoffe von kranken und gesunden Kartoffeln hatten ergeben, dass ein wesentlicher Unterschied derselben in der Zusammensetzung nicht existirte. Allerdings fanden sich in den kranken Kartoffeln nachweisbare Mengen von Dextrin, welches in den gesunden Kartoffeln fehlte. Ob der in den kranken Kartoffeln beobachtete Dextringehalt aber in allen Fällen charakteristisch ist, kann auf Grund der vorliegenden Untersuchung noch nicht entschieden werden."

Ein charakteristischer Unterschied scheint aber jedenfalls darin zu bestehen, dass die kranken Kartoffeln den gesunden im Gehalt an Trockensubstanz wesentlich nachstehen.

Was die während des Maischprocesses vor sich gehenden Veränderungen betrifft, so wurden die in nachfolgenden Sätzen zusammengefassten interessanten Beobachtungen gemacht:

1) „Bei den ausgeführten Versuchen gelang es fast vollständig, die Stärke des Maischgutes durch das im Vormaischprocess zugesetzte Malz in Lösung zu bringen, wie sich aus der Bilanz für Versuch I und II ergiebt:

	Versuch I. Kilogrm.	Versuch II. Kilogrm.
Eingemaischte Stärke	284,93	288,48
In Zucker und Dextrin verwandelte Stärke	278,42	283,07
Deficit	6,51	5,41
	= 2,29 Proc.	= 1,88 Proc.

Hiernach betrug die unaufgeschlossene Stärke nur 1,88—2,29 Proc. der Gesammtstärke der Maischmaterialien.

Dieses hier beobachtete günstige Verhältniss der Verzuckerung scheint jedoch bei anderen Versuchen wesentlich ungünstiger gewesen zu sein, da sich in der Literatur häufig dem widersprechende Angaben finden. Auch Märcker fand bei einem später von ihm ausgeführten Versuch, „dass dieses günstige Verhältniss der Aufschliessung der Stärke nicht immer erreicht werden zu können scheint; denn es hatten sich unter Umständen bis 8 Proc. der Stärke der Maischmaterialien der Aufschliessung durch die Diastase des Malzes entzogen."

2) „Die Diastase des Malzes äussert bei Temperaturen bis zu 65° C. eine Wirkung auf das Stärkemehl der Art, dass unter allen Verhältnissen neben Zucker eine gewisse Menge von Dextrin entsteht, welche dem Aequivalentverhältniss von 1 : 1 entspricht. Dextrin und Zucker scheinen, wenn sie in diesem Verhältniss aus der Stärke entstehen, so an einander gebunden zu sein, dass die Wirkung der Diastase auf die Stärke sich vorläufig mit der Bildung dieser Verbindung erschöpft hat, und dass die weitere Ueberführung von Dextrin in Zucker erst erfolgen kann, wenn eine entsprechende Zuckermasse auf irgend eine Weise (durch Vergährung etc.) zerstört ist. Auf die Verwandlung von Stärke in Dextrin und Zucker influirt weder eine längere Einwirkung der Diastase, noch ein grösserer Ueberschuss von Diastase, noch eine verschiedene Concentration der Lösung, in welcher die Umwandlung der Stärke vor sich geht."

Dieser Satz, welcher sich auf eine Anzahl sehr exacter und in ihren Resultaten präciser Versuche stützt, widerlegt ebenso die Beobachtung von Musculus[1]), wonach die Stärke in erster Einwirkung durch die Diastase immer in 2 Aequivalente Dextrin und 1 Aequivalent Zucker übergeführt werden soll, wie das fernere Resultat desselben Forschers, dass durch lange andauernde Einwirkung der Diastase die Stärke vollständig in Zucker überzuführen sei. Auch von den Beobachtungen Schwarzer's[2]) weichen die Beobachtungen der Verff. insofern ab, als Derselbe fand, dass die Umsetzung der Stärke je nach der Temperatur in verschiedenen Verhältnissen stattfinde.

---

1) Jahresbericht 1860 p. 335; 1862 p. 404; 1869 p. 396; 1870 p. 378.
2) Jahresbericht 1870 p. 447.

3) „Aus der Gesammtmenge der eingemaischten Stärke wurde ein Alkoholertrag erzielt, welcher ca. 70 Proc. des nach der theoretischen Zersetzung möglichen betrug. Dieses ungünstige Verhältniss wurde dadurch herbeigeführt, dass ein Theil der Stärke unverzuckert geblieben, ein Theil aber auch in einer anderen Richtung zersetzt war. Zieht man nur den in der Gährung zerstörten Stärkeantheil in Rechnung, so resultirt aus demselben eine Alkoholausbeute von 94 Proc. der theoretischen Zersetzung; es waren also 6 Proc. der Stärke im Gährungsprocess einer secundären Zersetzung anheim gefallen."

4) „Im Verlaufe der Gährung wird durch die Nachwirkung der Diastase oder durch die löslichen Eiweissstoffe der Hefe der grösste Theil des neben dem Zucker in gleichem Aequivalentverhältniss in der Maische gebildeten Dextrins in Zucker umgewandelt und durch die Gährung zerstört. Aber es geschieht diese Ueberführung des Dextrins nicht in demselben Maasse, wie die Zerstörung des Zuckers durch die Gährung, und es überwiegt in Folge dessen in den vergohrenen Flüssigkeiten das Dextrin den noch vorhandenen Zucker um das Dreifache."

5) „Die im Brennereiprocess entstandenen Säuren bestanden vorwiegend oder fast ausschliesslich aus Milchsäure und Essigsäure. Die entstandene Essigsäuremenge hatte bei den zwei Kartoffelversuchen 2,25 bis 3,16 Proc. der Alkoholausbeute in Anspruch genommen. Da die Verhältnisse dieser Versuche der Essigsäurebildung ungünstig waren, so ist anzunehmen, dass unter anderen Verhältnissen noch grössere Alkoholmengen durch Essigsäurebildung zerstört werden können. Die Bekämpfung dieses Feindes des Alkohols durch sorgfältigste Reinhaltung von Gährgefässen und Gährraum ist sehr wichtig."

6) „Ein Verlust an stickstoffhaltigen Nährstoffen durch die Gährung findet im Brennereiprocess nicht oder doch nur in geringem Maasse statt, so dass man bei möglichster Vermeidung mechanischer Verluste berechtigt ist, für Futterberechnungen die stickstoffhaltigen Nährstoffe der Maischmaterialien als auch in der Schlempe vollständig vorhanden in Rechnung zu ziehen."

7) „Die Löslichkeitsverhältnisse der Eiweissstoffe gestalteten sich bei den Versuchen mit Kartoffeln gegenüber denjenigen mit Roggen sehr verschieden. Während nämlich bei den Brennereiversuchen mit Kartoffeln ein wesentlicher Theil der in den Maischmaterialien enthaltenen Eiweissstoffe in unlösliche Form übergeführt wurde, nahm die Menge der löslichen Eiweissstoffe bei den Versuchen mit Roggen zu. Es ist dieses verschiedene Verhalten offenbar in einer Verschiedenheit der Eiweissstoffe des Roggens und der Kartoffeln gegenüber den in der Gährung gebildeten Säuren begründet."

8) „Durch Abschöpfung der Hefe (zur Presshefen-Fabrikation) wurde bei den Versuchen mit Roggen ein Verlust an stickstoffhaltigen Nährstoffen von fast 25 Proc., ein Verlust an stickstofffreien Nährstoffen von 13 Proc. verursacht."

9) „Die Saccharometer-Angabe gestattet nur in unvergohrenen (süssen) Maischen einen ziemlich genauen Schluss auf den Gehalt der Maischen an

Zucker und Dextrin; dagegen ist die Saccharometer-Angabe in stark vergohrenen Flüssigkeiten nicht ausreichend zur Gewinnung absoluter Zahlen, da in denselben nicht zuckerartige, zum Theil vor der Gährung in den Maischmaterialien vorhandene, zum Theil in der Gährung gebildete Stoffe die zuckerartigen Stoffe überwiegen. Es soll jedoch hierdurch der Werth der saccharometrischen Bestimmung für die Praxis keineswegs herabgesetzt werden, weil es im praktischen Betriebe wesentlich nur auf vergleichende Bestimmungen ankommt."

Den neuen deutschen Maischbrennapparat mit ununterbrochenem Betriebe, patentirt für R. Ilges in Breslau, schildert C. Stammer[1]). Seit einigen Jahren sind in Schlesien mehrere Exemplare des continuirlich arbeitenden Brennapparates von Ilges[2]) im Betriebe, und der Verf., welcher einen solchen, von der Maschinenbauanstalt von E. Hofmann u. Comp. in Breslau in der Brennerei Niklasdorf bei Strehlen aufgestellten Apparat während des Ganges aufmerksam beobachtet hat, berichtet hier über die Construktion und Arbeitsweise dieser Apparate. Der Weg, welchen die Erbauer sogenannter neuer Brennapparate bisher durchgehends eingeschlagen haben, schien dem Erbauer des in Rede stehenden Apparates wenig empfehlenswerth, weil keinen durchgreifenden Erfolg versprechend; bekanntlich hat dieser Weg auch weder zu einem ununterbrochenen Betriebe, noch zur Erzielung eines besonders starken und reinen Produktes geführt, zwei Ziele, welche Ilges sich steckte, und welche er auch erreicht hat. Die Einrichtung der französischen sogenannten Colonnenapparate macht zwar einen ununterbrochenen Betrieb möglich, obwohl dieselben in neuerer Zeit durch Hinzufügung einer Blase doch wieder zu einem theilweise unterbrochenen zurückgekehrt sind; sie erscheinen auch einfach und von sicherer Wirkung, dies jedoch nur so lange, als dünne und hülsenfreie Maischen damit abgebrannt werden. Bekanntlich ist dies in Frankreich und Belgien der Fall, und dennoch wird auch in diesen Ländern ein hochgrädiger Spiritus in einer Arbeit selten oder nie mit diesen Apparaten hergestellt.

Zum directen Abbrennen sowohl der Kartoffel- als der Melassemaische haben sich denn auch die französischen, obwohl mehrfach veränderten Apparate in Deutschland nicht einzubürgern vermocht. Die Wege, welche die Maische zu durchlaufen hat, sind beim reichlichen Vorhandensein von Schalen, Getreidehülsen u. s. w. Verstopfungen allzusehr ausgesetzt, und nur da, wo die Natur der Maischen, die geringere Anwendung von Maischhefe u. s. w. über diesen Uebelstand hinweg zu sehen gestattet, findet man, abgesehen von den Raffinerien, die Apparate nach dem System von Cellier oder Savalle in Gebrauch. Allein auch hier leiden dieselben an zwei grossen Unvollkommenheiten, welche den eigentlichen Zweck, den ununterbrochenen, selbstthätig und gleichmässig sich regulirenden Betrieb; nur in

---

1) C. Stammer, Dingl. Journ. CCXI p. 50; Polyt. Centralbl. 1874 p. 324.
2) Eine ausführliche und durch gute Abbildungen illustrirte Beschreibung des obigen Maischbrennapparates giebt v. Hesse in Uhland's Maschinenconstrukteur 1875 Nr. 1 p. 10.

ungenügender Weise erreichen lassen; es gelangt nämlich weder der Dampf, noch die Maische in wirklich gleichmässiger Weise in den Apparat, wie ein solcher Betrieb es doch erheischt. Die Menge des durch ein einfaches Ventil eingeführten Dampfes steigt und fällt mit der Spannung im Kessel; die Maische wird sogar von einer an der Betriebsmaschine hängenden Pumpe zugebracht, und es ist ihre Menge daher eine fortwährend wechselnde und unregelmässige. Die Regelung des Dampf- wie des Maischezuflusses ist demnach allein Sache des Blasentreibers oder Apparatführers. Sogar das Ablassen der Schlempe, welches trotz der Schwimmerventile nie recht in ununterbrochener Weise gelingen wollte, fällt demselben Arbeiter anheim. Der Abtrieb des Lutters geschieht bei den sogenannten continuirlichen Apparaten selten in getrennter Weise, wie man es doch jetzt allgemein, und mit Recht, verlangt; wo es ausnahmsweise der Fall ist, werden dazu irgendwie eingerichtete Blasen benutzt, die immer nur zeitweise arbeiten und also dem Zwecke ununterbrochener Arbeit durchaus fern stehen; hier finden sich alle Mängel zeitweiser Füllung, zeitweisen Ablassens und grosser Dampf- und Wasserverschwendung. Dass endlich die sehr verschiedenen Rectifications- und Dephlegmationsvorrichtungen, welche man an diesen Apparaten angebracht hat, ihre Aufgabe nur in unvollkommener Weise lösen, erkennt man an dem Endresultat, dass die aus französischen und deutschen Theilen zusammengesetzten, theilweise continuirlich arbeitenden Brennapparate einen Spiritus von über 92 Proc. Tr. fast nie und auch dann nur mit ausserordentlichem Aufwande von Dampf und Kühlwasser liefern.

Man nimmt denn auch wahr, dass man, wie schon angedeutet, selbst in dem Vaterlande dieser Apparate die Erzielung hochgrädiger Waare beim ersten Abtriebe ziemlich allgemein aufgegeben hat, obgleich alle vernünftigen Gründe dieses Ziel als durchaus wünschenswerth und durch rationelle Einrichtungen erreichbar erkennen lassen. Diese Misserfolge waren für den Erbauer des neuen Apparates die Veranlassung, die Erreichung des vorgesteckten Zieles in anderer als der bisherigen Weise anzustreben, und man kann sagen, dass das Problem der Herstellung eines wirklich selbstthätig und ununterbrochen arbeitenden Apparates für die Darstellung von sehr hochgrädiger Waare direct aus jeder Art Maische nunmehr als gelöst betrachtet werden muss.

Es sind vornehmlich die folgenden wesentlichen Bedingungen, welche hier erfüllt sind: 1) Der ganze Lauf der Maische vom Maischbehälter bis zum Schlempe-Ablauf musste in der Art geregelt werden, dass die in der Zeiteinheit zufliessende Maischmenge eine gleichbleibende wurde, und dass Verstopfungen in keiner Weise vorkommen konnten. 2) Der Wasserdampf musste ebenfalls in ganz constanter Menge zugeführt werden, und die Regulirung so erfolgen, dass der Maschinendampf immer zunächst zur Benutzung gelangte. 3) Der Lutter musste getrennt und ebenso ununterbrochen, wie die Maische, abgetrieben werden. 4) Die Rectifications- und Dephlegmationseinrichtungen mussten solche sein, dass unverändert hochgrädiger Spiritus — solcher von mindestens 94 Proc. — erzielt wird, und zwar bei einem möglichst geringen Dampf- und Wasserverbrauch. 5) Die Handhabung des

Apparates musste eine einfache, leicht ausführbare, und 6) der Preis ein niedriger sein. Die Rücksicht auf das dem Erfinder des neuen Apparates von der preussischen Regierung ertheilte Patent, sowie auf die im Auslande noch zu erwerbenden Patente verbietet vorläufig noch eine specielle Beschreibung desselben; der Verf. beschränkt sich daher auf die Aufzählung und kurze Charakterisirung seiner Haupttheile. Der Erfinder gestattet übrigens jedem sich ernstlich dafür Interessirenden gern die Besichtigung eines der im Betriebe befindlichen Apparate.

Die Haupttheile des neuen Brennapparates sind folgende:

1) Der *Maischregulator.* Derselbe bewirkt den gleichmässigen Zulauf der Maische aus dem Maischbehälter in die Destillationssäule und steht oberhalb des Apparates, etwas unterhalb des Maischbehälters. Er besteht aus einem weiten, luftdicht verschlossenen gusseisernen Gefäss, welches vom Maischbehälter aus jede Stunde ein Mal gefüllt wird. Dieses Füllen dauert kaum eine Minute und veranlasst keine Unterbrechung des Betriebes, sondern höchstens eine kurze Verlangsamung der Abflüsse. Vom untersten Punkte des Maischregulators führt ein weites Rohr ab, an dessen Ende ein Zweiweghahn sitzt, welcher in der einen Stellung das Einfliessen der Maische in den Regulator, in der anderen das Ausfliessen derselben aus dem Regulator nach dem Apparate vermittelt. Zur Ableitung der Luft aus dem Maischregulator während des Füllens desselben geht von dem obersten Punkte desselben ein Rohr ab, welches unten im Apparatraum in dem kleinen Wassergefäss eines Wassermanometers mündet. Die Anordnung ist dabei so, dass nicht nur durch das Aufhören des Entweichens von Luft die Beendigung des Füllens, wonach der Zweiweghahn umzustellen ist, angezeigt wird, sondern dass auch in dem Wassermanometer das Wasser, in einer Glasröhre sichtbar, etwa eben so hoch emporsteigt, wie die Maische oben im Regulator steht, und nachher, wenn dieselbe ausfliesst, in gleichem Maasse sinkt, so dass man daran den Abfluss der Maische und den Augenblick, wo der Regulator wieder gefüllt werden muss, erkennen kann. Das Abfliessen der Maische aus dem Regulator findet erst statt, wenn der Hahn eines an demselben angebrachten zweiten Luftrohres geöffnet ist, und nur in dem Maasse, als durch dieses Rohr Luft in den Regulator eindringen kann. An dem Hahn dieses Rohres ist ein Zeiger angebracht, der mit einer Scala gestattet, die Einstellung genau so zu treffen, dass der Abfluss der Maische, einmal festgesetzt, unwandelbar der für die Arbeit angemessenste bleibt. Durch diese Einrichtung wird der Abfluss der Maische von der Stellung des Maischehahnes vollkommen unabhängig. Dieser steht daher ganz offen, und es können deshalb keine Verstopfungen vorkommen; die dickste Maische und auch fremde Körper, wie Besenreiser u. s. w., fallen ohne Anstand hindurch. Natürlich ist das vom untersten Punkte des Regulators abgehende Maischrohr erst etwas nach oben gebogen, damit es stets gefüllt bleibt, und hier keine den Abfluss ermöglichende Luft eintreten kann.

2) Die *Abtrieb-Säule.* Die Maische tritt durch ein offenes Trichterrohr in den oberen Theil des die Colonne vertretenden Apparattheiles und gelangt ohne jede Unterbrechung, eine zusammenhängende Flüssigkeitssäule bildend,

bis zu deren unterstem Punkte, wo sie durch einen Schlempehahn, der von einem grossen Schwimmer regulirt wird, nach dem Schlempecanal abläuft. Die deutsche Säule ist von der französischen Colonne durchaus verschieden; sie stellt nicht, wie diese, eine Reihe über einander stehender Blasen, sondern nur eine einzige Blase dar, in welcher der im übrigen ununterbrochenen Maischsäule nur durch besondere Einsätze ein bestimmter Weg beim Durchfliessen angewiesen ist. Dieser Weg soll für die nach unten gehende Maische, wie für die nach oben gehenden Dämpfe ein möglichst langer sein, und dies wird durch eine grosse Anzahl eiserner Teller bewirkt, welche mit vielen Löchern versehen und so vertheilt sind, dass die Maische abwechselnd nach der Mitte und nach dem Umfang der Säule gelenkt wird, während der Dampf sie möglichst fein und möglichst allgemein vertheilt durchzieht.

3) Der *Probekühler*. Um die Entgeistung der ununterbrochen abfliessenden Schlempe jeden Augenblick zu prüfen und sichtbar zu machen, ist ein kleiner Kühler vorhanden, in welchem fortwährend Dämpfe aus der abfliessenden, sehr heissen Schlempe sich condensiren; das gebildete Wasser fliesst ununterbrochen durch einen „Verschluss“ ab und zeigt an einem schwimmenden, in Zehntelprocente getheilten Lutterprober seinen Gehalt an.

4) Der *Dampfregulator* hat die Aufgabe, das ganze Quantum der einströmenden Dämpfe, und zwar entweder den directen Kesseldampf oder die Summe des Maschinendampfes und des directen Dampfes, bei einem unveränderlichen Druck zu erhalten, und somit, da die Dampfeinströmung immer dieselbe bleibt, auch den Dampfverbrauch constant zu machen. Bei demselben ist das Princip des Savalle'schen Dampfregulators beibehalten; aber die Vorrichtung ist durch viele Verbesserungen und Zuthaten von allen ihren Mängeln befreit und zu einem so sicher wirkenden Instrumente umgearbeitet worden, dass selbst eine so grosse Aenderung in der Dampfzuleitung, wie sie das Stillstehen oder Ingangsetzen der Betriebsmaschine hervorbringen muss, in kürzester Zeit ohne Störung ausgeglichen wird.

5) Die *Luttersäule*. Dieselbe bewirkt den getrennten und ebenfalls ununterbrochenen Abtrieb des Lutters und zeigt die Einrichtung der Maischesäule in verkleinertem Maassstabe.

Man hat mithin einerseits den durch den Maischregulator regulirten gleichmässigen Zufluss der Maische und andererseits den ebenso regelmässigen und ununterbrochenen Abfluss der drei Produkte, in welche sie in stets gleichbleibender Weise zerlegt wird: einerseits starken Alkohol und andererseits zweierlei Schlempe, nämlich die Maischeschlempe (Viehfutter) und die Lutterschlempe (Ablauf). Es ist bei diesem Apparate diese Trennung zum ersten Male so durchgeführt, dass auch der Lutter *continuirlich* und gleichzeitig abdestillirt wird, also die Lutterschlempe ebenso abfliesst.

6) Der *Rectificator*. Auch dieser ist von ganz origineller Construction. Den wesentlichen Theil desselben bilden eine grosse Anzahl Porcellankugeln, auf welche der vom Dephlegmator niederfliessende Lutter fein zertheilt und regelmässig auftropft, und durch deren sich immer gleich bleibenden Zwischenräume die alkoholischen Dämpfe zum Dephlegmator aufsteigen. Letzterer ist ein sogenannter Zeiger-Dephlegmator und in ähnlicher, jedoch

dem Zwecke entsprechend abgeänderter Weise eingerichtet, wie der zu keiner Bemerkung Veranlassung bietende Cylinderkühler des Apparates. Die Zweckmässigkeit der Arbeit in dem aus den bezeichneten Theilen gebildeten Apparat erhellt aus dem Resultate, nämlich aus dem in unveränderlicher Stärke unter dem Verschlusse abfliessenden Strome von Spiritus, in welchem das Alkoholmeter stets 94—95 Proc. Tr. anzeigt. Dieser Spiritus erwies sich bei der bekannten Probe auf Fuselöl als vollkommen frei von jedem fremden Geruch. Dabei beträgt der Wasserverbrauch noch nicht das doppelte Volumen des abgetriebenen Maischquantums, und der Abtrieb, d. h. die Entgeistung der Maische, entspricht den höchsten Anforderungen. Die Handhabung des Apparates ist eine so äusserst einfache, dass sie mit der „Führung", deren die sonst angewendeten Apparate ohne Ausnahme bedürfen, gar keinen Vergleich zulässt. Da alle Einströmungen und Abflüsse vom Apparate selbst regulirt werden, so beschränkt sich die Thätigkeit des Brenners auf das in jeder Stunde ein Mal vorzunehmende und kaum eine Minute in Anspruch nehmende Füllen des Maischregulators, wobei nur zwei Handhaben zu ziehen, und der kleine Lufthahn zu stellen ist. Wie in seiner inneren Einrichtung, so unterscheidet sich der Ilges'sche Apparat auch in seiner äusseren Einrichtung von anderen Apparaten gleicher Leistungsfähigkeit; er ist von ganz anderer Gestalt und erheblich kleiner, als die Brennapparate anderer Construktion. Kann er schon darum zu niedrigerem Preise geliefert werden, so wird dieser Vorzug noch dadurch vergrössert, dass die Verwendung von Kupfer sehr eingeschränkt und an manchen Theilen durch die von Gusseisen ersetzt worden ist. Die Preise, zu welchen die oben genannte Maschinenfabrik von vollständigen Ilges'schen Brennapparat excl. Montage liefert, sind folgende:

Preis bei einem Abtrieb von 600 Quart in der Stunde 2050 Thlr.
„ „ „ „ „ 1000 „ „ „ „ 2500 „
„ „ „ „ „ 1500 „ „ „ „ 2950 „

Hollefreund's Maischverfahren für Spiritusbrennereien ist wiederholt Gegenstand der Besprechung in landwirthschaftlichen Zeitschriften [1]) gewesen. Die Kartoffeln oder anderen Materialien für die Spiritusfabrikation werden in besonders construirten Maischapparaten (bisher sind deren sieben aufgestellt; sie werden gebaut von den vereinigten beiden Firmen Wegelin und Hübner und A. Wernicke in Halle a/S.), deren wesentlichster Theil aus einem dampfkesselartigen cylindrischen Behälter von starkem Eisenbleche besteht, zunächst einem sehr starken Dampfdrucke ausgesetzt, um sodann in dem geschlossenen Kessel durch ein Rührwerk zerkleinert und in Brei verwandelt zu werden. Die durch gespannte Dämpfe auf ca. 130° C. erhitzte Masse wird hierauf durch Evacuiren mittelst Condensator und Luftpumpe auf die richtige Maischtemperatur (60° C.) gebracht, und endlich das mit Wasser angerührte Malz sofort in den luftverdünnten Raum

1) Zeitschrift für deutsche Spiritusfabrikation 1872 p. 340; Deutsche polyt. Zeit. 1873 p. 186; Dingl. Journ. CCXI p. 327; Polyt. Centralbl. 1874 p. 70 u. 783; Chem. Centralbl. 1874 p. 139.

des Maischkessels gezogen. Nach Beendigung des durch die Einwirkung der Diastase des Malzes auf die Stärke der Maischmaterialien eintretenden Verzuckerungsprocesses wird die verzuckerte Maische durch Dampf aus dem Maischkessel auf das Kühlschiff gedrückt, um von diesem Stadium des Brennereiprocesses an ebenso, wie nach dem alten Verfahren, weiter behandelt zu werden. Mit Hülfe dieses Verfahrens soll eine Materialersparniss von mindestens 16 Proc. erzielt werden. Hollefreund's Verfahren ist in England als Verfahren zur Gewinnung von Zucker aus Kartoffeln, Mais, Korn etc. patentirt worden. Nach dem Patent wird das zu bearbeitende Material in hermetisch geschlossenen Cylindern mittelst eingeführten Dampfes auf 80 bis 100^{0}R. während 30 bis 80 Minuten erhitzt. Es wird hierauf Wasser von 60^0 in den Cylinder gebracht, damit die teigartige Masse verdünnt werde, zur Erzeugung einer Luftverdünnung von 22—26 Zoll ein in einen Condensator mündendes Ventil geöffnet, und die Masse nun durch einen in dem Cylinder befindlichen rotirenden Schneideapparat zu einer homogenen Maische verarbeitet. Wenn dies bewerkstelligt ist, was etwa 20 Minuten — auf die Minute 66—70 Umdrehungen gerechnet — erfordert, wird das Malz, 5—6 Proc. in das Gefäss gebracht und der Masse durch lange fortgesetztes Rühren einverleibt. Während dieser Operation muss die Temperatur auf ca. 50^{0}R. erhalten werden. Je nach der Verschiedenheit des Rohmaterials variiren obige Zahlen ein wenig; auch hat bei Anwendung von Mais, Korn etc. der Behandlung mit Dampf ein Zerquetschen der Substanz voranzugehen und es findet dann kein Zerschneiden im Cylinder statt. Die angeführten Zahlen beziehen sich auf das Maischen von Kartoffeln.

Ueber Savalle's Maischpumpe sind Mittheilungen [1]) erschienen. Es ist bekannt, dass ein grosser Uebelstand beim Betriebe von Zuckerfabriken, Spiritusbrennereien etc. durch das häufige Untauglichwerden der Druckpumpen entsteht, welche zum Einpumpen der Maische in die continuirliche Presse zu dienen haben. Die gewöhnliche Pumpen-Construktion mit beweglichen Kugelventilen etc. bietet immer mannichfache Schwierigkeiten der Erhaltung dar, und es ist daher auch eine volle Sicherheit im Betriebe bei diesen kaum vorauszusetzen. Die von der Firma D. Savalle u. Co. in Paris construirte und ausgeführte Pumpe garantirt in ihrer Anordnung und Ausführung sowohl die Sicherheit des Betriebes als auch die Einfachheit der Erhaltung. Die Pumpe ist eine horizontale, auf einem soliden Fundamentbette montirt und wird von einer Kurbelwelle, die mittelst einer Zahnrad-Uebersetzung von den Riemenscheiben in Bewegung gesetzt wird, direct angetrieben. Die Pumpe besteht aus zwei neben einander liegenden Cylindern, von denen der eine etwas länger als der andere ist, und an seiner Kolbenstange zwei fixe Kolben enthält. Dieselben dienen als Ventile für die Einströmungsöffnungen zu dem eigentlichen Pumpencylinder, dessen Kolben von der um 90^0 verdrehten Kurbel der Antriebwelle mittelst der gegabelten Leitstange in Bewegung gesetzt wird. Die Wirkung ist die gewöhnliche, wie bei

1) D. Savalle, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 8 et 9 p. 429; Engineering, deutsche Ausgabe 1874 p. 137; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1431.

allen Kolbenventilsteuerungen. Die Kolbenstangen in beiden Cylindern sind durch die rückwärtigen Cylinderdeckel durchgeführt, um den Kolben selbst eine solide Führung zu geben. Die Pumpen sind bereits mit Vortheil in vielfache Verwendung gekommen, und sind in Folge der Einfachheit ihrer Construktion ganz geeignet, den von ihnen gehegten Erwartungen vollkommen zu entsprechen.

Perret[1]) giebt folgende Vorschrift zur Bereitung der Diastase. Frisches Malz wird mit seinem 6fachen Volumen kalten Wassers übergossen und 24 Stunden lang stehen gelassen, darauf langsam bis auf 70° erhitzt. Der grösste Theil des Albumins coagulirt sich hierbei. Die Flüssigkeit wird dann so rasch als möglich mit Hülfe eines Ventilators abgekühlt und in flachen Gefässen bei einer Temperatur, die nicht höher als 50° sein darf, schnell verdampft. Sobald sie auf ein möglichst kleines Volumen reducirt ist, übergiesst man sie mit der 6fachen Menge starken Alkohols, der 1 Proc. Aether beigemischt enthält. Hierdurch schlagen sich Diastase, Salze und noch uncoagulirte Eiweisskörper nieder, während das Fett in Lösung bleibt. Der Niederschlag kann schon benutzt werden; doch hält er sich nicht. Man presst ihn aus und übergiesst ihn mit seinem doppelten Volumen kalten destillirten Wassers. Das Eiweiss, durch den Alkohol unlöslich geworden, bleibt zurück. Nach zweistündiger Maceration filtrirt man, wäscht den Rückstand mit wenig Wasser und concentrirt das Filtrat, welches jetzt die Diastase in fast reinem Zustande enthält, worauf man sie durch absoluten Alkohol niederschlägt. Sie erscheint hierbei in weissen Flocken, welche sich beim Umschütteln zusammenballen. Mit etwas Alkohol gewaschen und getrocknet, erscheint sie dann hellgelb und besitzt einen eigenthümlichen Geruch. Soll sie benutzt werden, so muss man sie zuerst wenigstens eine oder zwei Stunden lang mit Wasser in Berührung lassen, damit sie wieder aufquillt und sich dann löst. v. Gorup-Besanez[2]) (in Erlangen) hat unter Mitwirkung von H. Will gezeigt, dass in den Wickensamen ein durch Glycerin extrahirbares Ferment (Diastase) enthalten ist, welches energisch Stärke in Dextrose überführt. (Von Wichtigkeit wäre zu versuchen, ob die gekeimte Wicke — Wickenmalz — grössere Mengen von Diastase enthielt. d. Red.).

E. Schulze und A. Ulrich[3]) machen Mittheilungen über Maltose. Nach einer Untersuchung von O'Sullivan[4]) über die bei der Einwirkung eines wässerigen Malzauszuges auf Stärkemehl sich bildenden Produkte ist der hierbei entstehende Zucker nicht Traubenzucker, sondern eine eigenthümliche, nach der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ zusammengesetzte Zuckerart, Maltose, welche Fehling'sche Lösung in ganz anderem Verhältnisse als Trauben-

---

1) Perret, Journ. de pharm. et de chim. 1874 XX p. 43; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1376.

2) v. Gorup, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1478; Chem. Centralbl. 1875 p. 5.

3) E. Schulze und A. Ulrich, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1047; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1374; Chem. Centralbl. 1874 p. 645.

4) Jahresbericht 1872 p. 475; 1873 p. 547.

zucker reducirt (65—66 Thle. Traubenzucken reduciren so viel Kupferoxyd, wie 100 Thle. Maltose) und ein viel grösseres Rotationsvermögen als der Traubenzucker ($\alpha = 149,5—150,6^0$) besitzt. Eine Untersuchung der Maltose, welche die Verff. begonnen haben, ohne O'Sullivan's Arbeit zu kennen, hat Resultate geliefert, welche die Angaben des Letzteren bestätigen.

Nach einem französischen Brevet schlägt Margueritte[1]) vor, die zuckerhaltigen Flüssigkeiten vor der Gährung mit einer Säure (Schwefelsäure, Phosphorsäure, saurem Calciumphosphat) zu erhitzen. Der Alkohol werde auf diese Weise viel reiner. V. Wartha[2]) macht einige Mittheilungen über die Alkoholgährung. Verf. hat (wie es scheint, um die Angaben von Musculus u. A. zu prüfen) Versuche ausgeführt, um zu bestimmen, ob unter dem Einflusse der Diastase die Gesammtmenge des Dextrins in Zucker umgewandelt werde, und um festzustellen, in welchem Verhältnisse der Zucker abnimmt, während die Alkoholmenge sich vermehrt. Folgendes sind die Resultate. Während der ersten Stunden der Gährung nimmt der Alkohol regelmässig zu und der Zucker ab; bald steigt die Temperatur auf 33°. Die Fermentzellen beginnen sich mit grosser Raschheit zu vermehren, nehmen dann wieder ab und verschwinden allmälig ganz. Während dieser Periode bleibt die Produktion von Alkohol durchaus stationär, aber zugleich werden merkbare Mengen von Zucker direct zur Bildung von Hefenzellen verbraucht. Die Gummilösung enthielt niemals mehr als 42 Proc. Zucker. E. Reichardt[3]) hatte Gelegenheit einen interessanten Fall der alkoholischen Gährung des Milchzuckers und der Milch zu beobachten.

E. Malligand und E. Jacquelin[4]) verbesserten das Ebullioskop von Brossard-Vidal[5]). Der Zucker, die Harze, die Citronensäure und die Weinsäure verändern den Siedepunkt des Weingeistes, worin man sie gelöst hat, nicht. Diese von dem verstorbenen Brossard-Vidal gemachte Beobachtung wurde für ihn der Ausgangspunkt einer neuen Idee, welche er dadurch ausführte, dass er den einer jeden Mischung von Weingeist und Wasser eigenthümlichen Kochpunkt zur Bestimmung des Gehaltes der Weine und anderer spirituöser Flüssigkeiten an Weingeist anwendete und dazu ein Instrument construirte, welches Ebullioskop benannt wurde.

Der von Jacquelin und E. Malligand verbesserte Apparat enthält: 1) Eine gleichförmig brennende Dochtlampe. 2) Einen kleinen Schornstein über dem Dochte zur Beförderung des gleichförmigen Brennens.

1) Margueritte, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1873 p. 1817; Dingl. Journ. CCXI p. 160.

2) V. Wartha, Arch. des sciences phys. natur. 1874 LI p. 168; Chem. Centralbl. 1874 p. 758.

3) E. Reichardt, Archiv der Pharm. V p. 210; Chem. Centralbl. 1874 p. 677.

4) E. Malligand und E. Jacquelin, Compt. rend. LXXVIII p. 1470; Dingl. Journ. CCXIII p. 87.

5) Jahresbericht 1858 p. 365.

3) Einen kegelförmigen Siedekessel, am oberen Theile durch eine angeschraubte Scheibe geschlossen, welche zwei Löcher hat, durch deren eines ein knieförmiges Thermometer geht, und von denen das andere einen abkühlenden Condensator trägt, welcher aus 2 concentrischen Cylindern besteht und angeschraubt ist. Dieser Siedekessel enthält an seinem unteren Ende in diametral entgegengesetzten Höhen die beiden Enden eines kleinen Cylinders, welche kreisförmig gebogen sind, aber einwärts spiralig zulaufen. Diese Röhre, welche sich mit derselben Flüssigkeit wie der Siedekessel anfüllt, geht quer durch den Raum des Schornsteins und empfängt folglich auf einer kleinen Oberfläche die ganze Hitze der Flamme; die allmälig erwärmte Flüssigkeit circulirt von unten nach oben in diesem Cylinder, gelangt in den Siedekessel und verdichtet sich darin unter Angabe der latenten Wärme des Dampfes bis zu dem Momente, wo sämmtliche Flüssigkeit ins Kochen gekommen ist. Von demselben Zeitpunkte an nimmt die Quecksilbersäule des Thermometers eine feste Stellung ein und behält sie ungefähr zehn Minuten lang. 4) Ein rechtwinkelig gebogenes Thermometer, welches in dem Kessel so angebracht ist, dass seine Kugel beliebig entweder in die kochende Flüssigkeit oder in den Dampf derselben eintaucht. 5) Ein auf den Deckel des Siedekessels befestigtes horizontales Lineal, zum Anlegen an das Thermometer, ähnlich einer beweglichen Scala dazu bestimmt, den barometrischen Pressionen zu folgen und zur Anzeige der alkoholischen Grade von 0 bis 25 eingetheilt.

Wir lassen hier einige mit diesem Apparate erhaltene Resultate folgen. Ein und derselbe Wein von unbekanntem Gehalte gab in 67 Versuchen (ausgeführt vom 11. März bis 6. April 1874) 166 halbe Millimeter-Theilungen, mit einer Differenz von einem halben Millimeter mehr oder weniger. Sechs auf einmal in Thätigkeit gesetzte, mit ein und derselben Mischung von Weingeist und Wasser versehene Apparate gaben während 10 Minuten einen Weingeistgehalt von 9,15^0 an. Dieselben Apparate mit ein und demselben Weine gefüllt, zeigten in derselben Zeit 11,3^0 Weingeist an. $^1/_2$ Liter Malagawein, durch Abdampfen auf die Hälfte concentrirt und nach dem Erkalten mit so viel Wasser und Weingeist versetzt, dass er 16 Proc. Alkohol enthielt, auf + 15^0 C. gebracht und hierauf noch ein gleiches Volum Wasser hinzugefügt, gab im Ebullioskop 8^0. Letztere Mischung abermals mit dem gleichen Volum Wasser versetzt, gab darin 4^0. Dieses Instrument liefert also mit wenig Flüssigkeit (70 Kubikcentim.) und rasch (in 9 Minuten) stets genauen Aufschluss über den Weingeistgehalt aller Arten von Flüssigkeiten.

Berquier[1]) berechnete eine Tabelle, auf die Verdünnung des Alkohols mit Wasser sich beziehend. Dieselbe giebt die Quantitäten destillirten Wassers an, die erforderlich sind, um Weingeist von gewissen Stärkegraden auf geringere Grade zu bringen. Gegenüber der Zahl, welche den Stärkegrad des zu verdünnenden Weingeistes repräsentirt, findet man die Mengen von Weingeist und Wasser, die erforderlich sind, jenen auf den über

1) Berquier, Dingl. Journ. CCXII p. 251; Polyt. Centralbl. 1874 p. 796; Chem. Centralbl. 1874 p. 750; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXIII Nr. 3 p. 136.

den resp. Columnen angegebenen Gehalt zu bringen. Um z. B. Weingeist von 80° aus solchem von 94° herzustellen, sucht man die Zahl 94 in der mit „Stärke des angewandten Weingeistes" überschriebenen Columne, dann in horizontaler Richtung nach rechts in der mit „Gesuchte Stärke 80°" überschriebenen Columne die Zahlen 808 und 192, welche besagen, dass man 808 Theile Weingeist von 94° und 192 Theile destillirtes Wasser nehmen muss, um 1000 Thle. des verlangten Weingeistes von 80° zu erzielen. Der Bequemlichkeit wegen sind auch die spec. Gew. der verschieden starken Weingeiste in einer besonderen Columne beigefügt.

Stärke des angewandten Weingeistes in Procenten	Spec.Gew.	Gesuchte Stärke									
		90° 0,8228 spec. Gew.		85° 0,8357 spec. Gew.		80° 0,8483 spec. Gew.		60° 0,8956 spec. Gew.		56° 0,9047 spec. Gew.	
		Weingeist	Wasser	Weingeist	Wasser	Weingeist	Wasser	Weingeist	Wasser	Weingeist	Wasser
100°	0,7938	857	143	795	205	735	265	522	478	482	518
99	0,7969	871	129	807	193	747	253	530	470	490	510
98	0,8001	885	115	820	180	759	241	539	461	498	502
97	0,8031	899	101	833	167	771	229	547	453	506	494
96	0,8061	913	87	846	154	783	217	555	445	514	486
95	0,8089	927	73	859	141	796	204	564	436	522	478
94	0,8118	942	58	873	127	808	192	573	427	530	470
93	0,8145	956	44	886	114	820	180	582	418	538	462
92	0,8172	970	30	899	101	832	168	590	410	546	454
91	0,8199	985	15	913	87	845	155	599	401	554	446
90	0,8228	—	—	927	73	858	142	609	391	563	437
89	0,8254	—	—	941	59	871	129	618	382	571	429
88	0,8279	—	—	955	45	884	116	627	373	580	420
87	0,8305	—	—	970	30	898	102	637	363	589	411
86	0,8331	—	—	985	15	912	88	646	354	598	402
85	0,8357	—	—	—	—	926	74	656	344	607	393
84	0,8382	—	—	—	—	940	60	667	333	616	384
83	0,8408	—	—	—	—	955	45	677	323	626	374
82	0,8434	—	—	—	—	969	31	687	313	636	364
81	0,8459	—	—	—	—	994	16	698	302	646	354
80	0,8483	—	—	—	—	—	—	709	291	656	344
79	0,8508	—	—	—	—	—	—	720	280	666	334
78	0,8533	—	—	—	—	—	—	732	268	677	323
77	0,8557	—	—	—	—	—	—	744	256	688	312
76	0,8581	—	—	—	—	—	—	756	244	699	301
75	0,8603	—	—	—	—	—	—	768	232	710	290
74	0,8625	—	—	—	—	—	—	781	219	722	278
73	0,8649	—	—	—	—	—	—	794	206	734	266
72	0,8672	—	—	—	—	—	—	807	193	747	253
17	0,8696	—	—	—	—	—	—	821	179	759	241
70	0,8721	—	—	—	—	—	—	835	165	772	228
69	0,8745	—	—	—	—	—	—	849	151	785	215

Stärke des angewandten Weingeistes in Procenten	Spec. Gew.	Gesuchte Stärke: 90° 0,8228 spec. Gew.		85° 0,8357 spec. Gew.		80° 0,8483 spec. Gew.		60° 0,8956 spec. Gew.		56° 0,9047 spec. Gew.	
		Weingeist	Wasser	Weingeist	Wasser	Weingeist	Wasser	Weingeist	Wasser	Weingeist	Wasser
68°	0,8769	—	—	—	—	—	—	864	136	799	201
67	0,8793	—	—	—	—	—	—	880	120	813	187
66	0,8816	—	—	—	—	—	—	896	104	828	172
65	0,8840	—	—	—	—	—	—	911	89	843	157
64	0,8863	—	—	—	—	—	—	928	72	858	142
63	0,8886	—	—	—	—	—	—	946	54	874	126
62	0,8908	—	—	—	—	—	—	963	37	891	109
61	0,8932	—	—	—	—	—	—	981	19	907	93
60	0,8956	—	—	—	—	—	—	—	—	925	75
59	0,8979	—	—	—	—	—	—	—	—	943	57
58	0,9001	—	—	—	—	—	—	—	—	961	39
57	0,9025	—	—	—	—	—	—	—	—	980	20

Der Spirituscontrolapparat von Siemens und Halske, von dem wir im Jahresberichte 1871 p. 647 eine Beschreibung brachten, ist nun 1) ausführlich geschildert worden.

Literatur.

1) Praktischer Wegweiser zur Spiritusfabrikation. Unter eingehender Berücksichtigung der Maischbereitung nach Hollefreund, Bohm u. A. Für Brennereibesitzer, Steuerbeamte u. s. w. Gegründet auf während sechsunddreissigjähriger Praxis gesammelte eigene Erfahrungen von L. Gumbinner, Techniker und Brennerei-Director in Berlin. Dritte vermehrte und verbesserte Auflage. Mit mehreren in den Text gedruckten Illustrationen. Leipzig, Verlag von Otto Spamer 1874.

Der um die Technik der Branntweinbrennerei verdiente Verfasser, welchem eine beinahe vierzigjährige Praxis zur Seite steht, hat in der vorliegenden Schrift eine Arbeit geliefert, welche besonders in praktischer Beziehung als eine sehr gelungene bezeichnet werden muss. Das Buch enthält nur erfahrungsmässig bewährte Regeln und Anweisungen: es erläutert eingehend den wirklichen Betrieb der Brennerei, in folgender Anordnung; Geschichte des Brennens; von dem Wasser; von dem Malze; Betrieb der Kartoffelbrennerei; die einzelnen Operationen bei der Kartoffelbrennerei; über die Gährung; besondere Regeln im Betriebe, Alkohol aus Getreide; Alkohol aus Mais, türkischem Weizen, Kukurutz; Alkohol aus Runkel-

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1874 p. 108; Polyt. Centralbl. 1874 p. 641.

rüben, Alkohol aus Melasse; Alkohol aus anderen Substanzen; Destillation (Apparate); über kontinuirliche Apparate; Anleitung für den Brennerei-Verwalter; Brennerei-Einrichtungen; Spiritus-Preis-Reduktions-Tabelle für die Berliner Produkten-Börse; der Hollefreund'sche Maischverzuckerungs-Apparat; die Produktensteuer; einige praktische Winke. In einem 2. Theil, welcher für sich zum Preis von 4 Mark ausgegeben wird, findet sich eine Sammlung der gesetzlichen Vorschriften für den Brennereibetrieb; von A. Troschke.

2) Udo Schwarzwäller, Lehrbuch der Spiritusfabrikation. 4. Auflage. Mit 58 Holzschnitten und 11 Zahlentafeln. Leipzig 1874. Cohen und Risch.

E. *Essigbereitung* (mit Einschluss der Holzgeistfabrikation).

Die *Compagnie des Pyroligneux* in Paris (repräsentirt durch Moreau, Place Vendome 16) [1]) liess sich (für Frankreich) ein Brevet ertheilen auf ein System der continuirlichen Verkohlung des Holzes in verschlossenen Gefässen und Gewinnung und Reinigung der dabei entstehenden Produkte. Das Brevet erstreckt sich auf folgende 7 Punkte: 1) Anwendung nicht gemauerter Muffelöfen; 2) auf die den Ofen bildenden einzelnen Stücke und die accessorischen Bestandtheile, die zur Bewegung der horizontal gelagerten Retorten zu dienen bestimmt sind; 3) auf einen neuen Condensator der flüchtigsten Produkte; 4) auf eine vortheilhafte Methode der Darstellung von Essigsäure in beliebiger Stärke, der Gewinnung von essigsauren Salzen und anderer Produkte der trocknen Destillation des Holzes; 5) auf ein neues Verfahren der Darstellung von krystallisirbarer Essigsäure; 6) auf eine Methode, nach welcher die Menge des sich bildenden Aceton's und des Methylalkohols beträchtlich vergrössert werden kann; 7) auf ein Verfahren der Extraction von Pyrogallussäure (*phénol pyrogallique*), welche unter der trocknen Destillation des Holzes der Cupuliferen sich finde [2]).

Die Flüssigkeit, die bei der trocknen Destillation des Holzes sich bildet, wird mit kohlensaurem Kalk gesättigt, wobei zugleich der Theer abgeschieden wird, und hierauf mit einer entsprechenden Menge von schwefelsaurem Natron behandelt. Der sich bildende Niederschlag wird in Säcke gebracht und ausgepresst. Die Flüssigkeit wird mit einer genügenden Menge von ameisenessigsaurem Bleioxyd behandelt, wodurch das Anilin, die Phenole und der grösste Theil der Theerbestandtheile niedergeschlagen werden. In dem sich hierbei abscheidenden Magma findet sich die Pyrogallussäure, falls Eichenholz der trocknen Destillation unterworfen worden war.

Die auf diese Weise gereinigte Flüssigkeit wird der fractionirten Destillation unterworfen, um zunächst das Aceton und dann den Methylalkohol und das Propion zu isoliren. Aceton und Methylalkohol werden in

1) Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 11 p. 526—528.

2) Die Gerbsäure des Eichenholzes und der Eichenrinde giebt bekanntlich bei der trocknen Destillation keine Pyrogallussäure. d. Red.

weit grösserer Menge erhalten, wenn man das Holz vor der Verkohlung mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron imprägnirte.

Nachdem Aceton und Methylalkohol abgeschieden sind, concentrirt man die Flüssigkeit bis sie zu krystallisiren beginnt. Zuerst erhält man Krystalle von essigsaurem Natron, und durch eine zweite Krystallisation aus den Mutterlaugen acetopropionsaures Natron, welches man in der Centrifugalmaschine von der Lauge trennt. Die letzten Mutterlaugen von syrupähnlicher Consistenz krystallisiren nicht. Die zuerst erhaltenen Krystalle geben beim Behandeln mit Schwefelsäure eine gute rohe Essigsäure, die ungefähr 10 Proc. Ameisensäure enthält; die zu zweit gewonnenen Krystalle liefern beim Behandeln mit Schwefelsäure ein Gemenge von Essigsäure und Propionsäure; die Mutterlaugen endlich geben mit Schwefelsäure zersetzt die höheren Glieder der homologen flüchtigen fetten Säuren. Das hierbei entstandene schwefelsaure Natron dient immer wieder zur Zersetzung der rohen Kalksalze.

In der weiteren Specification ihres Brevets sagt der Inhaber desselben, dass es ihm gelungen sei, die Essigsäure von der Ameisensäure industriell vortheilhaft zu trennen und die höheren homologen Säuren in Essigsäure und Ameisensäure überzuführen. Letzteres geschieht durch Oxydation und zwar mit Hülfe von Mennige, wobei folgendes Schema den Vorgang verdeutlichen soll:

Valeriansäure $C_5H_{10}O_2 + O_2$ giebt Buttersäure $C_4H_8O_2$ und Ameisensäure
Buttersäure $C_4H_8O_2 + O_2$ „ Propionsäure $C_3H_6O_2$ „ CH_2O_2
Propionsäure $C_3H6O_2 + O_2$ „ Essigsäure $C_2H_4O_2$ „ CH_2O_2
Essigsäure $C_2H_4O_2 + O_2$ „ Ameisensäure CH_2O_2 „ CH_2O_2
Ameisensäure $CH_2O_2 + O$ „ $CO_2 + H_2O$

Alle Superoxyde und Metallsäuren seien im Stande, die Umwandlungen im obigen Sinne zu bewirken. Die hierbei entstandene Ameisensäure wird aus ihrem Bleisalz durch Schwefelsäure ausgeschieden und durch Destillation über wasserfreiem schwefelsauren Kalk entwässert. Die Essigsäure wird von der Ameisensäure durch Rectification über ein oxydirendes Agens befreit, da dadurch die Ameisensäure in Kohlensäure und Wasser zerfällt. Durch eine weitere Behandlung des Theerniederschlages werde endlich eventuell die Pyrogallussäure gewonnen.

Paul Pfund[1]) (in Blasewitz bei Dresden) lieferte Beiträge zur Theorie und Praxis der Schnellessigfabrikation, die wir im Auszuge mittheilten. Der Ausdruck „Essiggährung", dessen man sich oft bedient, deutet darauf hin, dass man die Essigsäuerung oft nicht als einen einfachen chemischen Process der Oxydation des Alkohols, sondern als einen complicirteren, von der Existenz vegetabilischer Organismen abhängigen Vorgang ansieht. Bei derselben treten ja auch häufig Pflanzenzellen auf, deren massenhafte Anhäufungen in schleimigen Flocken man in der Praxis bekanntlich mit den Namen „Essigpilz, Essigmutter" bezeichnet. Das Auftreten des Essigpilzes ist jedoch kein unbedingtes, und bei einem gut geleiteten Betriebe

---

1) Paul Pfund, Dingl. Journ. CCXI p. 280, 367; Polyt. Centralbl. 1874 p. 518.

findet es niemals an dem eigentlichen Herd der Essigbildung, an dem Füllungsmaterial selbst, statt. Das Auftreten der Essigmutter scheint vielmehr für gewöhnlich auf Stellen der Essigstuben beschränkt zu sein, mit welchen sich auch zwei Landplagen der Essigfabriken, die Essigfliegen und deren Maden, bei ihrem leidigen Erscheinen gewöhnlich begnügen. Es sind dies Orte, wo Essig oder Essiggut in sehr dünner Schicht dem unbeschränkten Zutritt der Luft ausgesetzt ist, wobei die Gegenwart von Holz, sowie die Einwirkung des directen Sonnenlichtes ausserordentlich begünstigend zu wirken scheint. Man findet die Essigmutter daher an Stellen, wo öfters Essig vergossen wird, wo ein Bilder undicht ist und leckt, wo Essig durch hölzerne Leitungsrinnen sickert etc. Der Verf. fasst seine Beobachtungen in folgende Schlüsse zusammen:

1) Die Essigsäuerung ist nicht an das Auftreten des Essigpilzes gebunden; im Gegentheil, dieser gedeiht nur auf dem Boden der Essigoxydation und tritt nur dann bei derselben auf, wenn dem Weingeist bei Anwesenheit gewisser organischer Substanzen ein grosser Ueberschuss von Sauerstoff geboten wird, nie aber im normalen Essigbilder, wo nur ein sehr beschränktes, zur Oxydation des vorhandenen Alkohols gerade ausreichendes Quantum Luft agiren kann.

2) Die Entwickelung des Essigpilzes scheint also nach der vollendeten Oxydation, nicht vor oder während derselben stattzufinden. Derselbe kann daher auch nicht den Anstoss zur Säuerung im Essigbilder geben.

3) Der Essigpilz producirt keinen Essig, sondern consumirt solchen, wie jede Pflanze dem Boden, welchem sie entwächst, Stoffe entzieht. Es liegt demnach — abgesehen von später zu betrachtenden seltenen Ausnahmefällen — im Interesse des Fabrikanten, durch peinlichste Reinlichkeit und sorgfältige Regulirung des Luftzutrittes das Auftreten des Essigpilzes sorgsam zu vermeiden, nicht aber durch Zusätze irgend welcher fremden Stoffe geradezu auf die Entstehung desselben hinzuarbeiten.

Der Verf. erinnert hier noch an die notorisch ohne die Anwesenheit von Pflanzenzellen stattfindende Oxydation des Alkohols zu Aldehyd und Essigsäure unter Mitwirkung von fein zertheiltem Platin. Kann man nicht annehmen, dass das Füllungsmaterial entsprechend nur durch seine grosse Oberfläche wirkt, wie man dies von dem Platin so unfraglich anzunehmen sich berechtigt fühlt?

Was die *Rolle des zum Ansäuern bestimmten Essigs betrifft*, so ist es bekannt, dass, bevor ein Essigbilder reif ist, den ersten Aufguss zu empfangen, muss derselbe bekanntlich angesäuert sein, d. h. das Füllmaterial muss mit fertigem Essig von mindestens derselben Stärke, welche man darauf zu erzielen gedenkt, vollständig getränkt sein. Hat man oben so lange Essig auflaufen lassen, bis er unten in der nämlichen Stärke abtropft, so tritt nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand zwischen der Adhäsion des Essigs und seiner Schwere ein; den nun noch in dem Füllmaterial befindlichen Essig nennt der Verf. Ansäuerungsessig. Ein Bilder mittlerer Grösse (von 1 Meter Weite und 2 Meter Füllungshöhe) verschluckt bei Anwendung nachgenannter Füllungsmaterialien folgende Mengen von Ansäuerungsessig:

gewöhnliche Buchenspäne etwa	300 bis	350 Liter	
gerollte " "	350 "	400 "	
gerollte und neben einander aufgesetzte Späne. . .	500 "	600 "	
Lindenholzkohlen	800 "	1200 "	
Strohbündel, schichtenweise auf einander gestellt. .	40 "	60 "	

Den Fond von Essig im Füllmaterial sich immer in gleicher Stärke zu erhalten, ist die ganze Kunst, das ganze Geheimniss einer rationellen Schnellessigfabrikation.

Folgende Betrachtungen mögen die wichtige Rolle erläutern, welche dem Ansäuerungsessig auch im ferneren Betriebe zukommt.

Als sogenanntes Essiggut, als Material zur Oxydation dient entweder eine Mischung von Alkohol und Wasser in verschiedenen Verhältnissen (7 bis 12 Proc. absoluten Alkohol enthaltend) oder eine solche im Verein mit sehr wechselnden Mengen fertigen Essigs. Dieses Essiggut wird allgemein in kleineren Portionen in gewissen Zeitintervallen dem Essigbilder übergeben, in welchem es sich langsam nach unten bewegt. Jeder Essigfabrikant hat nun seine eigene, meist geheim gehaltene Methode in der Art, diese Aufgüsse auf einander folgen zu lassen, in der Manier, hierbei die Bilder mit einander zu verbinden oder von einander zu separiren. Entweder nämlich lässt er jeden Bilder für sich arbeiten — und dann besteht der ganze Betrieb aus einer eben so grossen Anzahl einzelner Essigfabriken, als Bottiche vorhanden sind —, oder er bildet Systeme von je 2, 3 oder 4 Bildern, die Hand in Hand arbeiten und in den verschiedenen Etablissements auf die verschiedenste Weise mit einander vereinigt werden.

1) *Jeder Bilder arbeitet für sich.* Bei dieser Manier wird der Bilder immer nur theils mit Essiggut, theils mit dem Ablauf von sich selbst, oder, wenn die Essigbilder in ein gemeinsames Reservoir münden, mit Essiggut und dem Gesammtablauf derselben Bilder gespeist.

Der *erste Aufguss* von Essiggut bringt folgende Veränderungen in dem Innern der Bilder hervor: Das Gleichgewicht im Füllungsmaterial wird sofort gestört, der ganze Ansäuerungsessig in Bewegung gesetzt. Das Essiggut verdrängt theils denselben, theils mischt es sich demselben bei; das Verdrängte sickert weiter nach unten und wirkt nun seinerseits wieder verdrängend auf eine zweite Portion des Ansäuerungsessigs, während natürlich am Siebboden so lange ein entsprechendes Quantum Essig abtropfen muss, bis der Gleichgewichtspunkt wieder hergestellt wurde. Nach beendetem ersten Aufguss hat man demnach in der oberen Schicht ein Gemisch von Essig und Essiggut, in welchem letzteres um so mehr vorherrscht, und welches um so weniger weit nach unten vordringt, je langsamer und gleichförmiger die Speisung erfolgte. In der zweiten und dritten Schicht, die wir hier einmal annehmen wollen, befindet sich noch unvermischter Ansäuerungsessig.

Der *zweite Aufguss* besteht aus dem so eben erhaltenen Ablauf, der entweder für sich oder unter Zusatz von etwas Alkohol (warum, davon später) oben aufgefüllt wird. Der Erfolg hiervon ist leicht ersichtlich: der vorhin durch das Essiggut aus der obersten Schicht verdrängte Essig wird durch den jetzt aufgegossenen wiederum ersetzt; das Essiggut, durch die fortwährend

circulirende Luft theilweise schon oxydirt, wird, mit noch mehr Essig gemengt, in die zweite Schicht gedrängt, während unten abermals Ansäuerungsessig abfliesst.

Dieser dient nun gewöhnlich zu einem *dritten Aufguss.* Die begonnene Bewegung setzt sich fort. In der oberen und zweiten Zone ist der Ansäuerungsessig vollständig wieder ersetzt. Das nun ganz oxydirte, in Essig verwandelte Essiggut tropft als fertiges Fabrikat unten ab und wird als solches auf das Reservoir abgezogen. Der ganze Bilder ist wieder in den früheren Zustand der Ansäuerung zurück versetzt und fähig, eine neue Portion Essiggut zu verarbeiten. So genau, wie hier angenommen ist, verläuft der Vorgang natürlich in der Wirklichkeit nicht; dafür ist aber auch die Annahme von nur drei Schichten eine willkürliche. Man muss sich eine bedeutend grössere Reihe einzelner Zonen vorstellen, und im Wesentlichen ist der Vorgang doch so, wie angegeben. Immer muss der Bilder unten fertigen Essig abtropfen lassen, und nie darf sich eine starke Beeinflussung der Stärke dieses Essigs durch den Charakter des gleichzeitig Aufgegossenen bemerklich machen. Ist dies bei einem Bilder der Fall, so liefert es den Beweis, dass derselbe schlecht arbeitet, dass entweder das Gut oben einseitig aufläuft, oder dass die Füllung eine schlechte ist.

Aus Obigem ist ersichtlich, dass man für den sogenannten „Rückguss" durchaus nicht einzig an das aus dem Bilder Abfliessende gebunden ist. Man kann vielmehr an Stelle dieser Flüssigkeit jeden anderen reinen, genügend starken Essig verwenden und wird dies sogar in allen den Fällen, wo eine bedeutende Abnahme in der Grädigkeit des Ablaufes eintritt, mit grossem Vortheil thun. Bemerkt man ein solches Dünnerwerden des Essigs, verbunden mit einem bedeutenderen Gehalt an Alkohol, so ist dies meist ein Zeichen, dass man dem Bilder zuviel Arbeit zugemuthet hat. Man muss dann schleunigst entweder die Anzahl der Rückgüsse oder die Anzahl der oben theoretisch entwickelten Zonen vermehren — welches Letztere durch Verringerung des Quantums der einzelnen Aufgüsse geschieht —, wenn man nicht ein immer schwächer werdendes Gemisch von Essig und Essiggut erhalten und einen immensen Alkoholverlust erleiden will.

2) *Die Bilder arbeiten in Systemen.* Das Princip ist hier dasselbe, wie bei der ersten Methode, welche jetzt wohl am meisten verbreitet ist und besonders für grössere Bilder sich eignet. Es kommt auch hier Alles darauf an, den ganzen stehenden Inhalt jedes einzelnen Bilders in kräftigem Zustande zu erhalten, den ausgelaugten Ansäuerungsessig fortwährend sogleich wieder zu ersetzen. Geschieht dies immer, giesst man den Ablauf des Bilders, der fertigen Essig liefert, systematisch auf die übrigen zurück, so kann man auch nach dieser Methode, welche sich für kleinere Bilder besser eignet, aber den Betrieb complicirter macht, günstige Resultate erzielen. Man kann also durchaus nicht für die Dauer z. B. drei Essigbilder so mit einander verbinden, dass man auf den ersten fortwährend Essiggut aufspritzt, den zweiten mit Ablauf des ersten, den dritten mit Ablauf des zweiten speist, und das Produkt des dritten als fertigen Essig betrachtet. Thut man dies dennoch, so hat man gar bald aus dem ersten Bilder den grössten Theil des Ansäuerungsessigs

ausgelaugt und statt einer Säuerung nur einen Apparat zum Verdampfen des Alkohols angestellt. Die ganze Füllungsmasse geräth in eine enorme Wärme — der Verf. sah das Thermometer in einem solchen Bilder bis auf 48° C. steigen —, und unten erhält man schliesslich eine widerlich schmeckende, wenig saure Flüssigkeit, die von kleinen aalartigen Thierchen wimmelt, so dass sie oft ganz undurchsichtig erscheint. Diese Eigenschaften übertragen sich bald auf die anderen zum Systeme gehörigen Bilder, und dann erfüllt sich der ganze Raum mit einer stechenden, erstickenden Luft, an der Decke setzen sich Tropfen einer aus Essig und Spiritus bestehenden Flüssigkeit an etc.; es treten überhaupt alle Erscheinungen ein, welche anzudeuten pflegen, dass eine Essigfabrik in den letzten Zügen liegt.

Die einzelnen Abarten dieser Methode sollen hier nicht betrachtet werden. Der Verf., welcher über den Process der Schnellessigfabrikation die umständlichsten und schwierigsten Versuche angestellt hat, ist aber erbötig, auf private Anfragen nach bestem Können Auskunft zu ertheilen. Die Unzulässigkeit der allgemein verbreiteten Ansicht, dass man zunächst einen schwachen Essig erhalte, den man durch mehrfache Rückgüsse verstärken müsse, ist durch Obiges absolut nachgewiesen.

Unter „Ansäuerungsessig" versteht der Verf. im Folgenden nicht nur den zum ersten Tränken der trocknen Füllung verwendeten Essig, sondern hauptsächlich die während des Betriebes sich fortwährend erneuernde, von der Füllung aufgesaugte Essigmenge. Ferner sollen alle jene Aufgüsse, welche kein Essiggut enthalten, als „Rückgüsse" bezeichnet werden.

Der Verf. bespricht ferner *die Leistungsfähigkeit eines Essigbilders*. A. *Die Factoren der Leistungsfähigkeit*. Die Leistungsfähigkeit eines Essiggenerators ist abhängig von der Grösse des Bilders, der Art und der Beschaffenheit des Füllmateriales, der Zusammensetzung und der mehr oder weniger gleichförmigen Vertheilung des Essiggutes, der Temperatur des Locales und des Bilders selbst, und der Luftreinheit (Ventilation) des Essiglocales. Ausserdem muss man, allerdings in untergeordnetem Maasse, dem Ozongehalt der Luft, ja sogar dem Sonnenlichte einen gewissen Einfluss zuschreiben.

1) *Die Grösse des Bilders*. Es ist selbstverständlich, dass unter sonst gleichen Verhältnissen die Leistungsfähigkeit eines Essigbilders im Allgemeinen um so bedeutender sein wird, je grösser er ist; das Maximum der praktisch vortheilhaften Grösse ist indess bald erreicht. Der Verf. sah Bilder aufgestellt, welche bei 4,3 Meter Füllungshöhe reichlich 2 Meter Weite hatten. Diese leisten höchstens vier Mal so viel, wie Apparate von mittlerer Grösse, nämlich von 1 Meter Weite und 2 Meter Füllungshöhe, obgleich die Füllungsvolumina beider sich verhalten wie 8,5 : 1. Solche ungeheure Bilder sind auch schwer zu regieren, besonders was die Temperatur in ihrem Innern betrifft. Andererseits besitzen kleine Apparate zwar im Verhältniss zu der Masse ihres Füllmateriales eine sehr bedeutende Leistungsfähigkeit; aber ihre Anwendung zur Erzeugung grosser Mengen von Essig hat den Nachtheil complicirter Bedienung; auch sind sie für jeden, selbst vorübergehenden Wechsel der Temperatur empfindlich und erfordern deshalb grössere Localwärme und eine sorgfältige Regulirung derselben.

Oefters glaubt ein Essigfabrikant durch die Anwendung sehr hoher Bilder „Rückgüsse“ ersparen zu können. Diese Ansicht ist aber unrichtig, wie aus dem über die Rolle des Ansäuerungsessigs Gesagten sich ableiten lässt. Neuerdings wendet man auch oft sehr niedrige Bilder, z. B. solche von nur 0,8 Meter Füllungshöhe bei 2,3 Meter Weite, an, und solche Bilder arbeiten bei sorgfältiger Füllung und aussergewöhnlich guter Vertheilung des Essiggutes sehr gut. Will man sich indess von dem vortrefflichen Zustande seiner Vertheilungsvorrichtung nicht geradezu peinlich abhängig machen (wobei noch die grössere Weite des Bilders erschwerend in den Weg tritt), so wählt man die Weite nicht leicht über 1 bis 1,5 Meter und ersetzt die mangelnde Weite durch grössere Höhe, etwa 2 bis 2,5 Meter.

2) *Beschaffenheit und Art des Füllmateriales.* Dem Füllmaterial fällt die doppelte Aufgabe zu, das Essiggut der Luft in möglichst grosser Oberfläche darzubieten — und dadurch die Oxydation zu beschleunigen — und den Ansäuerungsessig in sich aufzunehmen, welcher den Weg des Essiggutes genügend verlangsamt, damit aller Weingeist vollständig in Essigsäure verwandelt werde. Es kommt daher nicht nur auf die grosse Oberfläche, sondern auch auf die Masse und innere Porosität desselben an.

Das allermeist verwendete Füllungsmaterial sind Späne von Rothbuchenholz. Sie werden bisweilen im langen Zustande, meist aber zu engen Spiralen zusammengerollt, angewendet, welche Rollen man gewöhnlich einfach in den Bilder einschüttet, indem man sie schichtenweise gleichförmig verbreitet. In seltenen Fällen aber setzt oder stellt man dieselben regelmässig auf. Dies geschieht in der Art, dass man diese Rollen, welche für diesen Zweck gleich hoch hergestellt werden müssen, eine dicht neben die andere, auf die hohe Kante stellt, bis zunächst der Siebboden bedeckt ist, hierauf eine gleich beschaffene Schicht bringt und so bis zur Füllung des Fasses fortfährt. Diese Methode erfordert mehr Späne und mehr Arbeit, gewährt aber den Vortheil, dass die Circulation der Luft eine freiere und gleichförmigere, und die Oberfläche eine grössere ist, indem selbst die innersten Spiralen des Spanes zur vollkommenen Wirkung kommen, was bei geschütteten Spänen, die bunt durch einander, hauptsächlich aber auf der Seite liegen, durchaus nicht der Fall ist. Der Verf. hat die Beobachtung gemacht, dass Bilder mit gesetzten Spänen bei grösserer Leistungsfähigkeit milder in der Temperatur stehen, als geschüttete Bottiche, und darum bei der Beschickung mit dem nämlichen Essiggut einen Essig liefern, der um 0,3 bis 0,5 Proc. mehr Säurehydrat enthält, als der Ablauf der letzteren.

Die Holzkohle, am besten Lindenholzkohle, wird neuerdings vielfach als Füllungsmaterial angewendet. Sie wird im ganz trockenen Zustande, möglichst staubfrei, in nussgrossen Stücken einfach in den Bilder eingeschüttet.

Mit Kohlenfüllung versehene Essiggeneratoren erfüllen ihre Function sehr gleichmässig und gut; dieselben bleiben stets in milder Temperatur, arbeiten daher mit geringstem Verdampfungsverlust, und sind weniger leicht Unfällen ausgesetzt, als Spanbilder. Der einzige Fehler, welcher der Kohlenfüllung anhaftet, ist der, dass ihre Leistungsfähigkeit zu der Masse des vor-

handenen Ansäuerungsessigs in einem sehr ungünstigen Verhältniss steht. Die Kohlenfüllung eines mittleren Bilders verschluckt leicht 10 bis 12 Hectoliter Essig, liefert aber nicht mehr fertiges Fabrikat, als ein Spanbilder mit 3 bis 4 Hectoliter Ansäuerungsessig. Die Holzkohle hält nämlich den letzteren so fest, dass das auffliessende Essiggut ihn meist nur von der Oberfläche verdrängt, so dass der im Innern der Kohlenstücke befindliche Ansäuerungsessig demnach fast seiner ganzen Masse nach ein todtes Capital bildet.

Den entgegengesetzten Nachtheil hat das Stroh als Füllungsmaterial. Hier ist ein zu geringer Fond von Essig, zu wenig aufsaugende Masse vorhanden. Wegen der hierdurch veranlassten Uebelstände scheint die Strohfüllung nur sehr wenig gebräuchlich zu sein. Der Verf. besitzt jedoch einige Bilder mit Strohfüllung, welche gute Resultate liefern; die Strohhalme, d. h. 30 bis 40 Centim. lange Stücke derselben, stehen aber in diesen Bildern vertical neben und über einander, so dass sie ein System von engen Röhrchen bilden, in denen sich sowohl die Luft als auch der Essig verhältnissmässig frei bewegen kann. Horizontal gelegte oder bunt hinein geworfene Strohbündel können nicht als eine brauchbare Füllung angesehen werden.

Der Verf. hat sich auch eingehend mit Versuchen beschäftigt, das Platin zur Essigsäuerung zu benutzen, und mit bedeutenden Kosten einen Apparat zu diesem Zweck construirt. Die chemische Action in demselben war eine so heftige, dass das Platin, welches hier in einer noch feiner zertheilten Form wirkt, als selbst im Platinmohr, sich in fortwährender Dunkelrothglühhitze erhielt, also nie seine wunderbare Kraft verlor. Indem man die entstehenden Produkte, so weit sie sich durch eine sehr vollständig wirkende Kühlvorrichtung verflüssigten, auffing, erhielt man mit diesem Apparat mit Hilfe von 50 Grm. unveränderlichen Platins pro Stunde etwa 10 bis 12 Liter einer Flüssigkeit, die neben Wasser ca. 25 Proc. Alkohol, 10 bis 15 Proc. Aldehyd und leider nur 0,5 bis 1,5 Proc. Essigsäure enthielt. Dieser Apparat verdient daher wohl alle Beachtung zur Darstellung von Aldehyd, nicht aber als Essigerzeuger.

3) *Zusammensetzung und Vertheilung des Essiggutes.* Die Zusammensetzung des Essiggutes, d. h. in erster Linie der grössere oder geringere Gehalt desselben an Alkohol, hat einen ganz bedeutenden Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des damit beschickten Bilders. Die Anzahl von Literprocenten an Essig, die ein Bilder zu liefern vermag, d. h. das Produkt aus der Anzahl der Liter des gewonnenen Essigs und den Gewichtsprocenten desselben an Säurehydrat, ist bei sonst gleichen Verhältnissen durchaus keine constante Zahl; sie variirt ganz bedeutend mit der Stärke des Essigs, den man zu erzeugen gedenkt, in erster Linie also mit der Zahl der Alkoholprocente, welche die Mischung enthält. Liefert beispielsweise ein Bilder pro Tag 50 Liter Essig von 6 Proc. Säure, so ist damit noch nicht gesagt, dass er $^2/_3$ so viel Essig von 9 Proc., $^1/_2$ soviel von 12 Proc. zu fabriciren vermag. In der Wirklichkeit giebt derselbe, wenn er bei 6procentigem Fabrikat 300 Literprocente lieferte:

kaum 30 Liter zu 9 Proc., demnach nur 270 Literproc.
" 15 " " 12 " " " 180 "

Die Oxydation ist nämlich, von einer gewissen unteren Grenze an, eine um so langsamere und schwierigere, je hochgrädiger an Essigsäure die zu oxydirende Flüssigkeit bereits ist; sie wird aber vollständig = 0, sobald das Produkt einen Gehalt an Säurehydrat von ca. 12 Proc. zeigt, so dass man also keine stärkere Säure als solche von 12 Proc. erzielen kann.

Ist der Fabrikant nicht an die Erzeugung einer gewissen Essigstärke gebunden, kommt es ihm, wie z. B. bei der Erzeugung von Bleizucker, nur auf die absolute Leistungsfähigkeit an, so ist die am vortheilhaftesten zu erzeugende Essigstärke ein Gehalt an Säurehydrat von 6 bis 7 Proc.

Bekanntlich wird dem Essiggut oft mehr oder weniger fertiger Essig zugesetzt. Dieser Zusatz ist, wenn er in bedeutendem Maasse geschieht, ebenfalls von Einfluss auf die Leistungsfähigkeit eines Bilders, was mit den soeben besprochenen Verhältnissen der erschwerten Oxydation zusammenhängt. Er gewährt den Vortheil, dass der Verlust an Alkohol durch Verdunsten geringer ausfällt, weil die Bilder wegen der langsamer verlaufenden chemischen Action milder in der Temperatur stehen, und weil man schon an dem eigentlichen Herd des Alkoholverlustes, nämlich in der oberen Schicht des Füllmateriales, eine Flüssigkeit besitzt, die vermöge ihres geringeren procentalen Alkoholgehaltes einen höheren Siedepunkt und damit eine geringere Dampfspannung hat.

Eine unerlässliche Bedingung zur vollständigen Ausnutzung des Füllmateriales ist eine möglichst gleichförmige Vertheilung der aufgegossenen Flüssigkeit auf die Oberfläche desselben. Findet diese nicht statt, so sind starke Verluste in zweierlei Hinsicht unausbleiblich. An den Stellen nämlich, wo die Mischung in zu grosser Menge auf das Füllmaterial läuft, wird eine unvollständige Oxydation stattfinden, ganz abgesehen davon, dass geradezu ein Durchlaufen der Flüssigkeit bis zum Siebboden zu befürchten steht, selbst wenn die Füllung eine sorgfältige ist; andererseits findet an den Stellen, die gar keine oder zu geringe Antheile des Aufgusses empfangen, leicht eine Consumtion von Essigsäure statt, die sich endlich auch auf den Ansäuerungsessig erstreckt.

4) *Temperatur und Luftreinheit.* Die Leistungsfähigkeit eines Essigbilders ist bis zu einer gewissen Maximalgrenze (ca. 38° R.) um so grösser, je höher die Temperatur im Füllungsraum desselben, welche man an einem durch die Wand des Fasses eingeführten Thermometer beobachtet, steigt. Bei etwa + 5° C. scheint die Leistung eines Bilders noch = 0 zu sein; bei + 15° C. ist die Oxydation noch so schwach, dass ein Bilder, dessen Dimensionen noch über die Mittelgrösse hinaus gingen, nur ca. 12 Liter Essig von kaum 6 Proc. Säuregehalt pro Tag zu liefern vermochte, wobei das fertige (?) Fabrikat noch $1^1/_2$ bis 2 Proc. unveränderten Alkohol enthielt. Mit der grösseren Leistungsfähigkeit bei höherer Temperatur steigt zugleich rapid der Verlust an verdampfendem Alkohol, und schon mit 25 bis 26° R. ist die Grenze erreicht, welche man nicht überschreiten darf, wenn nicht der Vortheil der vermehrten Essigproduktion durch den Nachtheil des grösseren Alkoholverlustes mehr als aufgewogen werden soll. Die Temperatur im Innern des Bilders ist in erster Linie abhängig von der Lufttemperatur des Essig-

lokales. Dies gilt ganz besonders für kleinere Apparate. Für grosse Bilder fällt die gefährlichste Zeit des Jahres, d. h. die Zeit, wo am leichtesten Verluste und Unfälle eintreten können, in den Hochsommer, — da sie sich im Innern leicht zu stark erhitzen —, für kleine Apparate in den kältesten Theil des Winters, — da sie leicht im Innern auskühlen und dann schwach oder gar nicht arbeiten, und ihr Ansäuerungsessig spirituös wird. Die Luft in dem Essiglokal muss stets in möglichst reinem Zustande erhalten werden, d. h. es muss eine Ventilation stattfinden, welche genügend ist, die durch die Bilder streichende Luft durch frische zu ersetzen, und die gebrauchte zu entfernen, ohne dabei jedoch die Lufttemperatur wesentlich zu beeinflussen. In der Essigfabrik des Verf. wird die am Boden durch viele Oeffnungen einziehende Luft gezwungen, vor ihrem Eintritt in den Raum einen Colorifère zu umströmen, welcher geheizt wird, sobald die Lokalwärme + 10° R. nicht mehr erreicht, was beiläufig nur in strengen Wintern vorzukommen pflegt. Diese Vorrichtung dient also gleichzeitig als Ofen und als Ventilator und erfüllt beide Zwecke auf das vorzüglichste.

Dass der Ozongehalt der Luft auf den Essigbildungsprocess einen Einfluss ausübt, ist nicht zu leugnen. Vor Beginn und während starker Gewitter oder bei dauerndem Vorüberziehen von schweren Gewitterwolken ist oft ein auffälliges Steigen der Wärme im Innern der Bilder zu bemerken. Sehr lange anhaltende schwüle Gewitterluft im Hochsommer ist für den Essigbilder ein äusserst gefährlicher Feind. Viele Essigfabrikanten schliessen das Sonnenlicht sorgfältig aus ihren Localitäten aus, indem sie eine nachtheilige Wirkung desselben auf den Essigbildungsprocess annehmen. Der Verf. thut dies nicht, giebt aber zu, dass das Auftreten schleimiger Absonderungen, das Erscheinen von Maden und Fliegen vorzugsweise an Orten zu bemerken ist, welche dem Lichte mehr ausgesetzt sind. Die wirksamsten Mittel zur Fernhaltung dieser Uebelstände sind jedoch Aufmerksamkeit, strenge Reinlichkeit und genügender Luftwechsel.

B. *Inanspruchnahme der Leistungsfähigkeit eines Essigbilders.* Wie schon in dem Abschnitt „Ueber die Rolle des Ansäuerungsessigs" gesagt ist, findet nach jedem Aufguss im Füllmateriale eines Bilders eine mehr oder weniger vollständige Bewegung des „Ansäuerungsessigs" nach unten statt, so zwar, dass man in der am Siebboden gleichzeitig abtropfenden Flüssigkeit nichts anderes als den aus der tiefsten Füllungszone durch den Essig der nächst höheren Schichten verdrängten „Ansäuerungsessig" zu erblicken hat. Bei tadelloser Construktion und sorgfältiger Beschickung eines Generators wird der Ablauf durchaus keine Theile des soeben Aufgegebenen enthalten, sondern das Oxydationsprodukt früherer Aufgüsse vorstellen, welche auf ihrem langsamen Wege durch die Füllung, von Ansäuerungsessig umgeben, mit solchem gemischt, selbst ihrem gesammten Alkoholgehalte nach in Essig verwandelt wurden. Fällt der Zeitpunkt, wo der letzte Antheil von Alkohol verschwunden ist, mit dem Augenblick zusammen, in welchem die Flüssigkeit das Füllmaterial verlässt, so hat man dem Apparate gerade so viel Arbeit zugetheilt, als ihm wirklich zukommt, d. h. man hat ihn genau auf seine Leistungsfähigkeit in Anspruch genommen.

Ein Essigbilder arbeitet nun nur dann mit dem grössten Vortheil, wenn er auf seine ganze Leistungsfähigkeit, aber auch nur auf diese in Anspruch genommen wird. Dies ist nicht etwa nur der Fall, weil so das Anlagecapital am vollständigsten zur Verwerthung kommt, sondern weil andernfalls auch directe Verluste an Material unausbleiblich sind, ja bei starker Abweichung geradezu der Ruin des Ansäuerungsessigs herbeigeführt werden kann. Da nun die Wirksamkeit eines Essigbilders von den besprochenen Factoren der Leistungsfähigkeit abhängt, so wird man mit demselben nur dann ein andauernd günstiges Resultat erhalten, wenn man entweder diese Factoren möglichst constant zu erhalten sucht oder bei eintretender Veränderung derselben die Inanspruchnahme des Bilders bezüglich seiner Leistung entsprechend modificirt. Ist die von einem Bilder beanspruchte Leistung während längerer Zeit und bedeutend verschieden von der effectiven Leistungsfähigkeit desselben bei den gegebenen Factoren, so treten jene gefürchteten Unfälle ein, an denen so viele Essigfabrikanten laboriren. Es sind in dieser Hinsicht folgende zwei Fälle zu unterscheiden:

1) *Die Leistungsfähigkeit eines Bilders wird zu wenig in Anspruch genommen.* Beschickt man einen in reger Thätigkeit befindlichen Bilder zu schwach oder gar nicht, lässt man ihm zu wenig Alkohol zur Oxydation zukommen, so dass dieser schon längst vollständig gesäuert ist, ehe die Flüssigkeit das Füllmaterial verlässt, so findet bald ein heftiger Angriff auf den Ansäuerungsessig selbst statt. Nur wenn die Temperatur des Bilders wegen niederer Localwärme successive so weit in das Fallen kommt, dass schliesslich die Oxydation ganz von selbst gleich 0 ist, wobei natürlich vorausgesetzt wird, dass man entsprechend der Temperaturabnahme mit dem Spirituszusatz herunter ging, kann man ohne Gefahr mit den Aufgüssen aussetzen. Bei einem in kräftiger Arbeit stehenden Bilder findet dagegen, sobald der Weingeist aus dem Bilder vollständig verschwunden ist, eine weiter gehende Oxydation des fertigen Essigs, eine Umwandlung desselben in Kohlensäure und Wasser statt, und zwar geschieht dies zunächst in den tiefsten Schichten des Apparates. Den Zuglöchern desselben entströmt dann, indem wegen des hohen specifischen Gewichtes der Kohlensäure der Zug ein umgekehrter zu sein scheint, oft Kohlensäure in solcher Menge, dass eine brennende Kerze auf mehrere Fuss Entfernung verlöscht, und es findet, indem die Temperatur sich auf einer bedeutenden Höhe erhält, ein rapides Fallen der Essigstärke statt.

Ein solcher Zustand muss dem Fabrikanten ein sehr bedenkliches Zeichen sein, dem vollständigen Ruin seiner Füllung schleunigst entgegen zu arbeiten. Der Verf. empfiehlt hierzu vorzugsweise folgendes Verfahren: Man verstopft alle Zuglöcher des Bilders, um zunächst dem Nachdringen der Luft von oben und damit einem weiteren Angriff des Essigs eine Grenze zu setzen. Hierauf macht man einen voluminösen Aufguss von starkem Essig, den man mit 3—4 Proc. Spiritus versetzt, und lässt etwa 2 Stunden lang mit geschlossenen Löchern stehen; nach dieser Zeit lüftet man dieselben, doch nur auf etwa $^1/_2$ Stunde, d. h. nur auf so lange, bis man annehmen zu dürfen glaubt, dass der obere Theil des Bilders etwa eben so weit mit Luft

gefüllt ist, als die aufgegossene Flüssigkeit eindrang, während der untere Theil des Bilders stagnirende Kohlensäure enthält. Diese Manipulation wird so lange wiederholt, bis ein Ausströmen von Kohlensäure beim Lüften der Zuglöcher nicht mehr stattfindet, sondern an Stelle des Blasens das normale Einsaugen der Luft wiederum getreten ist. Während des obigen Experimentes sorgt man im Local für möglichst gute Ventilation und niedere Temperatur der Luft, um so den Process thunlichst zu beschleunigen. Sobald wieder ein regelmässiger Wechsel der Luft im Innern des Apparates eingetreten ist, beschickt man die Bilder bei bleibend geöffneten Zuglöchern wie gewöhnlich, wobei es aber vortheilhaft ist, dem Gut etwa 25 Proc. des fertigen Essigs zuzusetzen, und an Stelle der „Rückgüsse" anderwärts beschafften kräftigen Essig zu benutzen, bis der Ablauf selbst wieder die normale Stärke erreicht hat.

2) *Die Leistungsfähigkeit eines Bilders wird überschritten.* Wenn einer oder mehrere der besprochenen Factoren in ein der Säuerung ungünstigeres Verhältniss treten, so tritt als nächste Folge davon ein grösserer Gehalt des Ablaufes an unverändertem Alkohol ein. Ausserdem aber bleibt die Oxydation theilweise auf halbem Wege stehen, indem sich reichliche Mengen von Aldehyd bilden, was jedoch mit dem weiteren Fortschreiten der schwächer werdenden Oxydation wieder aufzuhören scheint.

Zur Wiederherstellung des Bilders können folgende Maassregeln dienen: Man verringert zunächst den Zusatz von Alkohol zum Essiggut; ja es ist bisweilen vortheilhaft, ganz mit den Aufgüssen auszusetzen, und den Bilder auch während des Tags einige Stunden lang ruhen zu lassen. Zum „Rückguss" benutzt man statt des alkoholhaltigen Ablaufs (den man später verwendet) lieber anderwärts beschafften starken Essig, dem man vortheilhaft, ebenso wie der Mischung, eine Temperatur von 21°, höchstens 25° giebt. Gleichzeitig sucht man die Temperatur des Locales möglichst auf 20—23° bei grösseren Bildern, auf 23—28° bei kleineren Bildern zu erhalten, ohne dabei eine genügende Ventilation zu verabsäumen. Bei sehr herunter gekommenen Bildern kann man übrigens bei dieser Gelegenheit einen sehr geringen Posten eines sogenannten F e r m e n t e s zusetzen und als solches Honig, Syrup, Malzabsud, Malzextract, Bier u. s. w. verwenden. Einen solchen Zusatz findet der Verf. aber nur für diesen einen Nothfall, sonst nie, statthaft. Sobald ein regelmässiges Steigen des in den Bilder eingelassenen Thermometers bemerkbar ist, stellt man die erwähnten Maassregeln, als Erwärmung des Aufgusses, Zusatz von „Ferment", sofort ein; das Steigen der Temperatur darf weiterhin nur eine Folge der wieder belebten chemischen Action sein. Wenn in einer Essigfabrik die soeben angeführten Unfälle nicht eintreten, so ist dies durchaus noch kein Beweis, dass die Bilder allezeit gut und vortheilhaft gearbeitet haben. Auch ohne dass geradezu die gesammte Arbeitsfähigkeit einer Füllung gefährdet wurde — und nur dann eigentlich spricht man ja von einem Unfall —, können Versuche nach den oben behandelten Richtungen zu stattgefunden haben, worüber in unserer Quelle noch Näheres angegeben ist.

Die von dem Verf. nach obigen Principien angelegte und noch unter

seiner Leitung stehende Essigfabrik von Elb und Pfund in Blasewitz bei Dresden, welche einen wichtigen Theil der chemischen Fabrik dieser Firma bildet, und deren Produkt ausschliesslich zur Darstellung von reinem essigsauren Bleioxyd dient, hat die nachstehend beschriebene Einrichtung. Der auf 50 Bildern mittlerer Grösse (1 Meter Weite und 2 Meter Füllungshöhe) erzeugte Essig beträgt seiner Menge nach ca. 2200 Liter pro Tag, bei einem Gehalt an Essigsäurehydrat von 6,7 bis 7 Proc. Bei der Einrichtung der Fabrik verfolgte der Verf. vor Allem die Tendenz, den Betrieb der Essigbilder von der Intelligenz der Arbeiter möglichst unabhängig zu machen, und dabei gleichzeitig an Arbeitskräften überhaupt thunlichst zu sparen. Wie weit dies gelungen, erhellt daraus, dass der Zutritt zu den Essigstuben den Arbeitern vollständig versagt werden konnte, und nur einer der Besitzer selbst oder eine Vertrauensperson des Tages ein oder zwei Mal auf wenige Minuten die Essiglokale zu inspiciren braucht, um des zuverlässigsten Ganges im Betriebe vollkommen sicher zu sein. Alle Arbeiten, welche auf die Essigfabrik Bezug haben, werden ausserhalb der Lokalitäten derselben von zwei Leuten in täglich etwa 4 Stunden vorgenommen, ohne dass von diesen Arbeitern, welche während des grössten Theiles des Tages in anderen Räumen der Fabrik beschäftigt sind, nur im Geringsten eine Kenntniss der Esssigfabrikation erfordert würde. Damit man dies erreiche, muss 1) das Aufgiessen der Flüssigkeit, 2) die Vertheilung derselben auf die Oberfläche der Füllung, 3) das Ablaufen des fertigen Essigs in ein Reservoir vollständig automatisch geschehen, und dies wird folgendermaassen bewerkstelligt: Die Bilder selbst befinden sich in einer geräumigen, doch wohl abgeschlossenen Paterrelocalität, während die Bottiche, welche die zur Speisung dienenden Flüssigkeiten (Essiggut und fertigen Essig zum „Rückguss") enthalten, über der Essigstube, in der ersten Etage des Gebäudes, aufgestellt sind. Die Reservoirs, welche den fertigen Essig aufnehmen, stehen in einem dicht neben und unter der Essiglocalität befindlichen Kellerraum. Die Beförderung der zum Speisen dienenden Essig-, Wasser- und Spiritusmengen aus dem Keller, beziehentlich dem Paterre, in die erste Etage geschah früher in Kübeln mit Hilfe einer Winde und geschieht zur Zeit mittelst einer aus Guttapertja und Glas construirten Pumpe durch die soeben erwähnten beiden Arbeiter; jetzt sind die Besitzer damit beschäftigt, Einrichtungen zu treffen, welche dazu dienen, diese Arbeit durch Dampfkraft verrichten zu lassen, da ihnen überflüssiger Dampf zur Verfügung steht. Zur Leitung des gesammten Essigbetriebes dient dann eine Person, und zwar ein Böttcher, welcher so wie so der Fabrik ständig angehört und ausserdem für Instandhaltung der Bilderreifen zu sorgen und Versandtfässer für Bleizucker zu verfertigen hat. Eine grössere Ersparniss an Arbeitskräften ist wohl kaum noch denkbar, und die jetzige von um so bedeutenderem Vortheil, als damit eine grössere Zuverlässigkeit verbunden ist, wie sie bei Handbetrieb je stattfinden kann. Findet der Fabrikant bei einer Inspection der Fabrik die automatischen Vorrichtungen in gutem Stande, so hat er den Beweis in der Hand, dass seine Bilder regelmässig durch dieselben beschickt wurden, einen viel sicheren Beweis, als er ihn in den Betheuerungen der Arbeiter und in der gleichzeitigen Stärke seines

Essigs haben kann, wo vorgekommene Unregelmässigkeiten sich ja meist erst zeigen, wenn schon eine bedeutende Schädigung des Bilderinhaltes stattgefunden hat.

Das *automatische Aufgiessen* geschieht durch das sogenannte Heberfässchen. Dieses ist ein kleines bottichförmiges Gefäss von etwa 6 bis 10 Liter Inhalt, in dessen Innern sich ein Glasheber befindet, dessen längerer Schenkel durch den Boden des Fässchens geht, während der kürzere nahe dem Boden im Innern ausmündet. Aus der von der ersten Etage herab kommenden Hauptleitung mündet nun ein Seitenröhrchen in diesen kleinen Apparat, in welchen das Essiggut und zwar in genau regulirbarer Menge einfliesst. Das Fässchen wird sich in einer genau zu bestimmenden Zeit so weit anfüllen, bis die Biegung des Hebers und der Flüssigkeitsspiegel in einer Ebene liegen, worauf eine Ansaugung des Hebers und eine Entleerung des gesammten Fässchens in die darunter befindliche Vertheilungsvorrichtung stattfindet. Man kann das Einströmen der Flüssigkeit beliebig so reguliren, dass ein solcher Aufguss alle halben, alle ganzen, alle zwei Stunden stattfindet. Die *Vertheilungsvorrichtung* ist ein sogenanntes „Spritzrad" und in der Art construirt, dass die aufgegossene Flüssigkeit aus vielen feinen, — an zwei bis an den Rand des Bilders gehenden Armen befindlichen — Oeffnungen auf die Füllung ausgespritzt wird, während sich diese Arme durch die Wirkung des „hydraulischen Rückstosses" selbstthätig in schnelle Umdrehung versetzen. Die Flüssigkeit wird dadurch als ein feiner Regen über alle Theile der Füllung gleichmässig ausgegossen [1]). Der Ablauf der Bilder ist ein constanter, kein periodischer, wie dies in den meisten Essigfabriken noch der Fall ist. Es hat natürlich durchaus keine Schwierigkeiten, die Abläufe aller Apparate oder die Ausflüsse der Bilder, welche in den Systemen die nämlichen Functionen einnehmen, in Hauptrohren zu vereinigen, und sie so den tiefer stehenden Reservoirs zuzuführen.

Wie oben schon gelegentlich erwähnt ist, geschieht die Heizung und Ventilation sehr vollkommen mit Hilfe eines Calorifère. Dieser steht im Kellerraum, in unmittelbarer Nähe einer breiten schiefen Ebene, welche den Keller mit dem Bodenniveau verbindet. Aus dieser vollkommen luftigen schiefen Ebene saugt der Calorifère die Luft in frischem, kühlem Zustande auf und befördert sie durch viele in dem Boden befindliche Oeffnungen in den Raum der Essiggeneratoren selbst. Die höhere Temperatur in letzterem, oder, da diese im Hochsommer nicht vorhanden sein darf, die Verbindung der oberen Ventilationskanäle mit dem Fabrikschornstein bewirkt auch ohne Heizung des Calorifère ein kräftiges Einströmen von frischer Luft. Die Art der Beschickung kann bei dieser Einrichtung beliebig modificirt werden: Man kann jeden Bilder für sich, man kann dieselben in Systemen arbeiten lassen, — man kann beliebig lange — natürlich nur bis zur Grenze des Vortheilhaften — Essiggut auflaufen lassen, um dann entsprechende „Rückgüsse" zu machen. Nie wird man, wie bei dem Handbetrieb, mit jedem Aufguss wechseln. Der

1) Die hier erwähnten Vorrichtungen — dem Segner'schen Wasserrade entsprechend — sind Jahresbericht 1873 p. 655 näher beschrieben. D. Red.

Verf. giesst ohne Nachtheil 6 Stunden lang Essiggut und hierauf 10 bis 12 Stunden lang „Rückguss", der allerdings nicht das gerade Abgelaufene enthält, auf die Bilder auf. Doch ist es in letzterer Beziehung leicht, auch die eigentliche Bedeutung des „Rückgusses" aufrecht zu erhalten. Zur schnellen Umschaltung der Leitung, sowie zur Fixirung des Quantums von Essig oder Essiggut, welches auf ein Mal aus den Bottichen in die Bilder übergeführt werden soll, dient eine Vorrichtung an den Bottichen selbst, welche dies durch einen einzigen Handgriff ermöglicht, deren Beschreibung indess hier zu weit führen würde. Der Verf. erbietet sich nochmals, auf schriftliche Anfragen, die Theorie oder Praxis der Essigfabrikation betreffend, so weit seine Zeit reicht, Antwort zu ertheilen, und bemerkt zuletzt, dass die Firma Elb und Pfund bereit sei, die vollständige Einrichtung derartiger Essigfabriken jeden Umfanges unter Garantie des Erfolges zu übernehmen, was indess mit obigem Privat-Anerbieten in keinerlei Beziehung stehe.

Peund[1]) gab gleichfalls eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens der Fabrikation von Essig aus Alkohol. W. E. Newton[2]) liess sich (in England) für R. D. Turner und J. Vanderpool in New-York ein Patent ertheilen auf die Fabrikation von Essig mittelst Ozon[3]). Nach einem in England ertheilten Patente wird nach J. Steedman[4]) Rohessig gereinigt, indem man ihn in Dampfform durch geschmolzenes Paraffin leitet, welches alle seine Unreinigkeiten absorbirt.

R. Fresenius[5]) lieferte Beiträge zur Analyse der holzessigsauren Kalke. Die essigsauren Kalke, welche durch Neutralisation rectificirten oder auch rohen Holzessigs mit Kalkhydrat erhalten werden, und die bekanntlich unentbehrliche Zwischenprodukte zwischen dem Holzessig und der reinen Essigsäure oder reinen essigsauren Salzen darstellen, kommen in Masse in den Handel und müssen somit, da ihr Gehalt an Essigsäure ein wechselnder ist, zur Beurtheilung ihres Werthes stets auf ihren Gehalt an Essigsäure geprüft werden. Obgleich nun das von dem Verf. zu diesem Zwecke im Jahre 1868 angegebene Verfahren, Destillation der essigsauren Kalke mit überschüssiger Phosphorsäure, vollkommen befriedigende Resultate giebt, war derselbe doch darauf bedacht, die Methode, welche eine oftmalige Destillation unter erneuertem Wasserzusatze nothwendig macht, durch eine einfachere zu ersetzen, und er versuchte zu dem Ende dasselbe Princip anzuwenden, welches seiner abgekürzten Methode zur Analyse der Bleizuckerarten[6]) zu Grunde liegt. Dieses Princip ergiebt sich aus Folgendem. Fügt man zu dem mit Wasser bis zur Lösung des Löslichen behandelten holzessigsauren Kalk Oxalsäure im Ueberschuss, so erhält man im Niederschlage allen Kalk als oxalsauren Kalk, einen Theil der empyreumatischen Stoffe, ferner

1) Peund, Monit. scientif. 1874 p. 515—530.
2) W. E. Newton, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 4 p. 190.
3) Jahresbericht 1872 p. 600.
4) Steedman, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 830.
5) R. Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie 1874 p. 153; Dingl. Journ. CCXIII p. 540; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1502.
6) Jahresbericht 1871 p. 472.

Thon, Kieselsäure, Sand etc., während die Lösung an sauer reagirenden Substanzen enthält: die Essigsäure sammt den geringen Mengen ihrer Homologe (Propionsäure, Buttersäure etc.) und den Ueberschuss der Oxalsäure, d. h. den Antheil derselben, welcher nicht mit Kalk in Verbindung getreten ist; von nicht sauer reagirenden Stoffen finden sich ausserdem empyreumatische Substanzen in der Lösung. Bestimmt man somit in der Lösung einerseits die Acidität, d. h. die Summe der Essigsäure (sammt Propionsäure, Buttersäure etc.) und Oxalsäure, mittelst Normalnatronlauge, andererseits die Menge der Oxalsäure, so hat man nur die der letzteren entsprechende Normalnatronlauge abzuziehen von der im Ganzen verbrauchten, um aus der Differenz die Menge der Essigsäure (sammt Propionsäure, Buttersäure etc.) berechnen zu können. Dieser Schluss ist selbstverständlich nur dann richtig, wenn in den essigsauren Kalken andere neutral reagirende essigsaure Salze, deren Basen in Verbindung mit Oxalsäure sich nicht oder nicht vollständig niederschlagen, z. B. essigsaure Magnesia, nicht vorhanden sind. Da aber jeder Fabrikant von essigsaurem Kalk weiss, welcher Nachtheil ihm aus der Verwendung Magnesia enthaltenden Kalkes zum Sättigen des Holzessigs erwächst, so wird man stark magnesiahaltigen essigsauren Kalken im Handel selten begegnen, und der aus dem Gehalte eines essigsauren Kalkes an essigsaurer Magnesia möglicher Weise entstehende Fehler wird nur selten von irgend erheblichem Belange sein. Die über diesen Gegenstand angestellten, in unserer Quelle beschriebenen Versuche führten zu dem Ergebniss, dass die auf der Combination der Acidimetrie mit gewichtsanalytischer Bestimmung des Oxalsäure-Ueberschusses beruhende Methode eine für die Bedürfnisse der Industrie genügende Genauigkeit giebt und somit auch zur Werthbestimmung der holzessigsauren Kalke, wenigstens der aus rectificirtem Holzessig dargestellten Sorten, angewendet werden kann. Ob aber diese Methode, da sie eine gewichtsanalytische Bestimmung in sich schliesst, einfacher und bequemer, ist als die Destillation mit Phosphorsäure, — diese Frage wird von den verschiedenen Chemikern, je nachdem sie die eine oder die andere Art von Operationen lieber ausführen, vielleicht in verschiedenem Sinne beantwortet werden. Für die Zwecke der technischen Analyse giebt der Verf. eine kurze und bündige Anleitung zur Ausführung des Verfahrens. Wir verweisen bezüglich derselben auf unsere Quelle.

G. Witz[1]) beschreibt eine volumetrische Bestimmung der essigsauren Salze und der Essigsäure bei Gegenwart von Mineralsäuren. Das Methylanilinviolet ist nicht nur ein sehr empfindliches Reagens, sondern lässt sich auch vorzüglich gut zu speciellen volumetrischen Bestimmungen und zur qualitativen oder quantitativen chemischen Analyse anwenden. So z. B. röthet die Essigsäure den Lackmus, ist aber ohne Wirkung auf jenes Violet: dahingegen färben die Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure etc.) das Violet blaugrün — selbst dann noch, wenn sie auch nur in äusserst geringer Menge in einer Flüssigkeit enthalten sind. Hieraus folgt,

1) G. Witz, Dingl. Journ. CCXIV p. 312; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1372; Chem. Centralbl. 1875 p. 8.

dass die Essige, natürliche wie künstliche, das Violet sofort verändern werden, wenn man ihnen eine Spur solcher Säuren zugesetzt hat. Dieser Versuch ist in der That von dem entschiedensten Erfolg begleitet und man kann auf keine andere Weise rascher und genauer einen derartigen Betrug ermitteln, sowie die Menge der Essigsäure und die der zur Fälschung angewendeten Säuren volumetrisch bestimmen. Man bedarf zu diesem Zwecke nur einer einzigen acidimetrischen Flüssigkeit (z. B. Aetznatron), um damit zu erhalten: 1) Den Neutralitätspunkt bei Gegenwart von Lackmus, welcher die Gesammtmenge der Säuren giebt; 2) den Neutralitätspunkt bei Gegenwart des Violet, welcher die Menge der Mineralsäuren allein giebt. Die Menge der Essigsäure erfährt man durch Differenz. — Nehmen wir als Beispiel eine Titrirung von reinem Essig oder Essigsäure mittelst Natronlauge, wobei als Reagens Lackmus angewandt worden ist. Fügt man dazu eine titrirte Schwefelsäure (oder sonstige mineralsaure Flüssigkeit) und einen Tropfen des Violets, so geht das letztere nicht in Blau über, weil alles essigsaure Natron in schwefelsaures (oder sonstiges mineralsaures) Natron verwandelt wird. (Es ist dabei natürlich vorausgesetzt, dass die Mineralsäure gerade so viel beträgt, als erforderlich ist, das zur Neutralisation der Essigsäure angewendete Natron zu sättigen.) Das Blau erscheint aber sofort, wenn die Mineralsäure auch nur spurweise im Ueberschuss zugegen ist. Das essigsaure Salz lässt sich also ebenso leicht wie ein kohlensaures Alkali mittelst des gewöhnlichen alkalimetrischen Verfahrens bestimmen; denn die ausgeschiedene Essigsäure übt auf das Reagens Violet keine Wirkung aus. Enthält das Acetat auch noch freie Essigsäure, so braucht man letztere nur durch einen besonderen Sättigungsversuch mit Beihülfe von Lackmus zu bestimmen.

Ernst Dollfuss[1]) lieferte Beiträge zur Kenntniss des Holzgeistes und dessen Fabrikation[2]). Der Holzgeist ist einer derjenigen chemischen Stoffe, deren Existenz zwar schon lange Zeit bekannt, die aber erst dadurch, dass sie in neuerer Zeit bedeutende Anwendung in der chemischen Technik gefunden haben, gegenwärtig für den praktischen Chemiker von grösserm Interesse geworden sind.

Dieser Körper ist zuerst 1812 von Taylor in den bei Verkohlung des Holzes durch Condensation gewonnenen flüchtigen Produkten entdeckt worden und wurde wegen seiner weingeistartigen Eigenschaften Holzgeist oder Holzspiritus genannt. Erst im Jahre 1835 haben die nähren Untersuchungen von Dumas und Péligot bewiesen, dass dieser Stoff der Alkohol der Methylgruppe sei. In reinem Zustand ist er ein farbloses Liquidum von angenehm aromatischem, dem Spiritus ähnlichem Geruch und Geschmack. Sein Siedepunkt ist zwischen 60 und 65° C., sein spec. Gewicht 0,807 nach Deville; er entzündet sich leicht und brennt mit blauer, schwach leuchtender Flamme, vermag Harze und Fette zu lösen und mischt sich in jedem Ver-

1) Ernst Dollfus, Deutsche Industriezeitung 1874 p. 102, 116; Dingl. Journ. CCXIV p. 62; Polyt. Centralbl. 1874 p. 720.
2) Jahresbericht 1871 p. 659, 833; 1872 p. 658.

hältniss unter Contraction und Wärmeentwickelung mit Wasser, ähnelt somit im Wesentlichen dem Weingeist. Ausser auf dem Wege der Synthese aus Essigsäure ist es bis jetzt nicht gelungen, den Methylalkohol anders als durch Verkohlung der Kohlehydrate, speciell Cellulose und Holz, zu gewinnen. Da die erstere Bereitungsweise, weil gegenwärtig noch zu theuer und umständlich, für die Praxis ohne Wichtigkeit ist, so soll hier nur die letztere Herstellungsweise näher beschrieben werden, und erlaubt sich der Verf. hiermit seine seit längerer Zeit bei fabrikmässiger Darstellung dieses Produktes gesammelten Erfahrungen zu veröffentlichen.

Dasjenige Kohlehydrat, welches, weil das billigste, wohl ausschliesslich zur Holzgeisterzeugung verwendet wird, ist das Holz. Bei der Verkohlung des Holzes in geschlossenen Gefässen verfährt man zwar unterschiedlich, namentlich was den angewendeten Hitzegrad anbelangt, je nachdem man hauptsächlich Holzessig oder Leuchtgas oder Holzkohle oder endlich Theer gewinnen will, indess wird man wohl überall hierbei die flüchtigen Destillationsprodukte durch Condensation zu gewinnen suchen, um dieselben weiter zu verwerthen. Das Hauptprodukt dieser verdichtbaren flüchtigen Verkohlungsprodukte ist eine wässerige Flüssigkeit, die man mit dem Namen Holzessig bezeichnet; dieselbe besteht im Wesentlichen aus verdünnter Essigsäure, vermischt mit theerigen Produkten, und enthält ausser etwas Aceton immer eine Quantität Methylalkohol, letzteren zum Theil als essigsauren Methyläther. Da der Methylalkohol einen weit niedrigern Siedepunkt als die Essigsäure hat, so benutzt man diesen Umstand, um den Holzgeist aus dem rohen Holzessig zu gewinnen, indem man letztern, nachdem er der Klärung in Standgefässen überlassen worden ist, wobei sich noch immer viel Theer absetzt, der fractionirten Destillation unterwirft. Man füllt zu diesem Zweck den Holzessig in gusseiserne oder kupferne Destillirblasen mit kupfernen Kühlvorrichtungen und destillirt; das zuerst übergehende ist der Methylalkohol in freilich noch ganz unreinem und verdünntem Zustand. Um sämmtlichen im Holzessig enthaltenen Holzgeist zu gewinnen, genügt es, $^1/_5$ bis $^1/_6$ des der Destillation unterworfenen Quantums Holzessig abzuziehen, indessen überzeugt man sich lieber, wie weit man mit der Destillation zu gehen hat, indem man von Zeit zu Zeit eine kleine Probe des Destillates in's Feuer schüttet; so lange dieselbe mit wenn auch schwacher Flamme brennt, so hat man den Beweis, dass noch Holzgeist übergeht und destillirt daher so lange, bis sich durch die angegebene Prüfung kein Holzgeist mehr nachweisen lässt. Da der Holzgeistgehalt des rohen Holzessigs oft sehr variabel ist, so thut man gut, sich durch eine derartige Prüfung, die ja leicht und schnell auszuführen ist, zu überzeugen, wie weit man die Destillation zu treiben hat. Den auf diese Weise erhaltenen rohen Holzgeist füllt man gewöhnlich gleich in ein anderes Destillationsgefäss, um ihn zu concentriren und unterbricht nun entweder die Destillation des rohen Holzessigs oder, wenn es sich um die Herstellung eines rectificirten Holzessigs handelt, so destillirt man weiter und da man in den meisten Holzessigfabriken vielfache Verwendung für einen gereinigten Holzessig hat, so benutzt man Destillationsapparate, welche ununterbrochen 8 Tage lang gehen. Sobald ca. die

Hälfte des Blaseninhaltes übergegangen ist, mässigt man das Feuer und füllt die Blase wieder mit rohen Holzessig auf. Das jetzt übergehende Destillat ist nun Holzgeist, den man getrennt auffängt, so lange, bis die angegebene Probe keinen Holzgeist mehr nachweist. Man wiederholt diese Operation ca. 8 Tage lang fort, der Betrieb geht Tag und Nacht, und unterbricht man denselben am Ende dieser Zeit, weil nunmehr der Blaseninhalt zu theerhaltig wird und entleert werden muss, um das Destillationsgefäss neuerdings mit Holzessig aufzufüllen und in der beschriebenen Weise sofort weiter zu operiren.

Ausser dem rohen Holzessig enthält auch noch der bei der Holzverkohlung gewonnene Theer nicht unbeträchtliche Mengen Holzgeist, die dessen Gewinnung lohnend erscheinen lassen. Da es nicht möglich ist, den Theer durch Abwaschen mit Wasser von seinem Holzessig-, resp. Holzgeistgehalt vollständig zu befreien, so muss man ihn zu diesem Behuf der Destillation unterwerfen. Nimmt man daher mit dem Theer diese Operation vor (in vielen Holzessigfabriken thut man dies hauptsächlich, um den Theer auf Pech zu verarbeiten), so besteht der Vorlauf aus schwachem Holzgeist, entsprechend dem bei der Destillation des Holzessigs gewonnenen Produkt, den man getrennt auffängt, bis die angegebene Probe keinen Holzgeist im Destillat nachweisen lässt.

Der auf diese Weise gewonnene Holzgeist ist noch ein sehr unreines Produkt und enthält ausser viel Holzessig noch viel leichtflüchtige theerige Körper, von denen er durch wiederholte Rectificationen befreit werden muss, wenn man ein reines Fabrikat erzielen will. Man giebt ihm zunächst eine Rectification über gebranntem Kalk und verwendet auf 1200 bis 1500 Liter dieses rohen Holzgeistes ca. $^1/_2$ Hektoliter gebrannten Weisskalk. Man destillirt ungefähr die Hälfte des Blaseninhaltes ab und erhält auf diese Weise den Holzgeist in concentrirter Form, wenn auch noch zu sehr verdünnt und unrein. Durch die angedeutete Probe überzeugt man sich, ob das Destillat noch holzgeisthaltig ist und wie weit man mit der Destillation zu gehen hat; sobald sich kein Holzgeist im Destillat nachweisen lässt, unterbricht man das Heizen, lässt 2 bis 3 Stunden abkühlen und den Inhalt des Destillationsgefässes, der im Wesentlichen aus rohem essigsauren Kalk, freiem Holzessig und viel theerigen Körpern besteht, durch ein Ablassrohr ablaufen, um ihn anderweitig zu verarbeiten. Es ist zu empfehlen, das Ablassen mit mit der noch heissen Flüssigkeit vorzunehmen, da nur hierdurch ein vollständiges Entleeren der Blase zu erzielen ist, denn beim völligen Abkühlen würde der Theer erstarren und sich an die Kesselwände ansetzen und ein Reinigen sehr erschweren. Aus diesem Grund nimmt man auch bei Weitem nicht die genügende Menge Kalk, welche zur vollständigen Sättigung der im Holzgeist enthaltenen Essigsäure nothwendig wäre, weil der Theer die Eigenschaft hat, mit Kalk unlösliche Verbindungen einzugehen, die sich dann an die Kesselwände ansetzen würden und, wenn man mit Dampf heizt, die Entleerung des Destillationsgefässes erschweren oder, wenn man über directem Feuer destillirt, ein Verbrennen des Kessels verursachen würden.

Dem so gewonnenen concentrirten Holzgeist giebt man nun eine zweite Rectification über gebranntem Kalk und zwar verwendet man auf 800 bis 1000 Liter dieses Holzgeistes ca. $^1/_3$ bis $^1/_2$ Hektoliter Kalk. Auch hierbei destillirt man nur so lange, bis das Destillat durch die angegebene Probe sich noch holzgeisthaltig erweist, um dann abzubrechen und den Rückstand im Destillationsgefäss alsbald zu entleeren. Da der Methylalkohol leichtflüchtiger als Wasser ist, so ist es erklärlich, dass bei dessen Rectification stets das zuerst übergehehende Destillat holzgeistreicher ist, als das zuletzt fliessende. Bei dieser zweiten Destillation über Kalk thut man daher gut, den ersten Theil des Destillates für sich aufzufangen, so lange es noch klar und durchsichtig läuft; fängt dasselbe aber an trüb und milchig zu fliessen, so ist dies ein Zeichen, dass das Uebergehende schwächeres Produkt ist, und dieses trennt man von dem vorhergehenden, um es bei der (frühern) ersten Rectification des Holzgeistes über Kalk mit zuzugeben. Dem auf angegebene Weise gewonnenen Holzgeist giebt man, um ihn zu concentriren, noch eine dritte Destillation über Kalk, bei der man im Wesentlichen ebenso verfährt wie bei der vorhergegangenen, nur genügt auf 800 bis 1000 Liter Holzgeist ca. $^1/_4$ Hektoliter gebrannter Kalk. Auf diese Weise gewinnt man nun Holzgeist, der zwar noch gelb gefärbt und unrein durch Theergehalt ist, der aber bereits ca. 70 bis 75 Tralles hat, entsprechend einem spec. Gew. von 0,88 bis 0,87, und den man, um ihn weiter zu reinigen und in concentrirtere Form zu bringen, noch wiederholten Rectificationen über Kalk unterwerfen muss. Da Holzgeist ein leichtflüchtiger und leichtentzündlicher Körper ist, so ist es empfehlenswerth, namentlich, wenn man über freiem Feuer destillirt, der Gefährlichkeit halber nunmehr diese weiteren Rectificationen nur in kleinen Destillationsgefässen zu unternehmen, und zwar verwendet man gusseiserne Blasen mit kupfernem Helm und Kühlschlange, welche ca. 200 bis 300 Liter halten. Man setzt auf 250 Liter zu rectificirenden Holzgeist ca. $^1/_2$ Hektoliter gebrannten Kalk und destillirt, indem man anfänglich vorsichtig erhitzt; bemerkt man, dass der Blaseninhalt zu kochen beginnt, d. h. fängt der Helm der Blase an sich zu erwärmen, so schliesst man, wenn man mit Dampf arbeitet, den Dampf ganz ab oder, wenn man über freiem Feuer erhitzt, so zieht man einen Theil desselben heraus und hält die Ofenthür offen, um ein Uebersteigen des Blaseninhaltes, das sehr leicht stattfinden kann, zu vermeiden, da durch den Umstand, dass der Kalk sich gewöhnlich erst kurz vor dem eintretenden Sieden des Holzgeistes darin löscht, eine spontane Erhitzung der Flüssigkeit hervorgebracht wird, die durch zu starkes Heizen leicht über Gebühr gesteigert werden könnte. Wenn die Destillation nach Beobachtung der angedeuteten Vorsichtsmaassregeln im Gange ist, so kann man das Heizen verstärken, namentlich muss dies aber gegen das Ende derselben geschehen, weil der zuletzt übergehende weniger concentrirte Theil des Destillates, da er schwerflüchtiger, mehr Hitze erfordert. Auch hierbei ist das zuletzt übergehende trübe und milchig, welches man von dem vorher fliessenden starken Produkt trennt; doch ist zu bemerken, dass nunmehr das Destillat bis zuletzt holzgeisthaltig ist, und muss man eben so lange erhitzen, bis fast nichts mehr destillirt, wodurch das Ende der Operation angezeigt

wird. Der so gewonnene Holzgeist ist nun ziemlich farblos und hat auch den widerwärtigen Geruch des rohen Holzgeistes fast ganz verloren; er hält jetzt 85 bis 88° Tralles, entsprechend einem spec. Gewicht von 0,85 bis 0,84. Um daraus einen Holzgeist von 0,815 spec. Gewicht oder 95 bis 96° Tralles herzustellen, muss man ihm aber noch mindestens 2 bis 3 Rectificationen über Kalk geben und auch damit ist es nicht möglich, die ganze der Destillation unterworfene Portion als Produkt der angegebenen Stärke zu gewinnen; der letzte Theil des Destillats, vielleicht $^1/_5$ bis $^1/_6$ desselben, wird stets schwächeres Produkt sein, welches man daher von dem vorhergehenden trennen muss, um es bei den späteren Destillationen nochmals mitzugeben. Dadurch, dass man von Zeit zu Zeit eine Probe des überdestillirenden Holzgeistes mit dem Aräometer abwiegt, überzeugt man sich, wenn der Zeitpunkt eintritt, wo wieder schwächeres Produkt zu fliessen beginnt. Je concentrirter der Holzgeist wird, um so leichtflüchtiger wird er zwar, indessen um so weniger gefährlicher ist auch der Anfang der Destillation, da sich, wie es scheint, der Kalk in concentrirterm Holzgeist schwerer löscht als in verdünnterm, wodurch die Gefahr einer jähen Selbsterhitzung wesentlich vermindert wird. Bei diesen letzten Rectificationen treibt man die Destillirblase so weit ab, bis nichts mehr überdestillirt, und erhält auf diese Weise den zugesetzten Kalk im Destillationsgefäss als pulverförmiges Kalkhydrat. Da nun aber der Methylalkohol, ähnlich wie der Weingeist, die Eigenschaft hat, mit starken Basen, so auch mit Kalk, Alkoholate zu bilden, die selbst durch stärkeres Erhitzen nicht vollständig zerlegbar sind, so ist es gerathen, behufs Wiedergewinnung des etwa an Kalk gebundenen Methylalkohols diesen Kalkrückstand bei den Destillationen des rohen Holzgeistes statt gebrannten Kalkes zuzusetzen, da wässeriger Holzgeist das vorhandene Alkoholat zersetzt und man auf diese Weise Verluste vermeidet. Selbstredend muss man bei diversen Rectificationen des Holzgeistes für gute Kühlung sorgen, da mit der Concentration auch die Leichtflüchtigkeit des Produkts zunimmt, wenn man nicht merkliche Einbusse am Material erleiden will.

Der Holzgeist von 0,815 ist zwar weder absolut chemisch rein noch vollkommen wasserfrei, er hat aber die Concentration und bei gehöriger Verarbeitung diejenige Reinheit, welche fast allgemein seine Verwendung in der Technik möglich macht. Er bildet jetzt eine farblose Flüssigkeit von angenehm weingeistartigem Aroma, welches sich aber beim Verdunsten sehr bald in einen unangenehmen beissenden Geruch verwandelt, herrührend von Kohlenwasserstoff, deren gänzliche Entfernung auf dem Wege der fractionirten Destillation nicht möglich ist. Beim Stehen in Glasgefässen am Licht soll er sich nicht gelb färben und ausserdem wird noch vielfach von ihm verlangt, dass er beim Verdünnen mit Wasser sich nicht durch Abscheiden von Theertheilchen trübe. Diese letztere Eigenschaft gilt bei manchen Consumenten als ein Kriterium für seine Reinheit, obgleich es trotz der sorgfältigsten Verarbeitung oft fast unmöglich ist, ein Produkt darzustellen, welches der letztgenannten Anforderung Genüge leistet.

Aus der beschriebenen Art, den Holzgeist herzustellen, ersieht man, dass diese Fabrikation eine ziemlich langwierige und umständliche ist und

es erscheint auffallend, wie viel schwerer als der Spiritus der Methylalkohol zu entwässern ist; er ähnelt aber in dieser Hinsicht der ihm verwandten Ameisensäure, die bekanntlich auch weit schwerer in concentrirte Form zu bringen ist als die Essigsäure. Aus diesem Grunde ist es auch erklärlich, weshalb zur Concentration des Holzgeistes wiederholte fractionirte Destillationen über Kalk nöthig sind und man sich nicht wie beim Spiritus mit Vortheil solcher Destillationsapparate bedienen kann, mit deren Hülfe es möglich ist, durch einmalige Destillation aus schwachem Produkt ein concentrirtes zu gewinnen. Man hat zwar neuerdings in grösseren Holzessigfabriken derartige Apparate aufgestellt, die sich indess nur sehr zweifelhaft bewährt haben sollen und nach den Erfahrungen, die Verf. s. Z. mit einem Beckenapparat zu dem benannten Zweck machte, ist die Verwendung ähnlicher Apparate kaum zu empfehlen. Vor allem wird es nie gelingen, durch einmalige Destillation eines verdünnten Holzgeistes ein höchstconcentrirtes Produkt zu erzielen; man muss stets einen Holzgeist in derartigen Apparaten verarbeiten, der bereits durch Rectificationen über Kalk seines Essigsäuregehalts befreit ist, und dann ist der in einem solchen Apparat einmal destillirte Holzgeist bei weitem noch nicht höchstconcentrirt, sodass man ihn nochmals darin rectificiren muss. Für kleinere Etablissements ist aber die Anschaffung eines derartigen Apparates schon deshalb nicht rathsam, weil er ziemlich kostspielig ist und sich bei kleinerm Betrieb kaum verzinsen dürfte.

Der bereits angeführte Umstand, dass sich Holzgeist beim Verdünnen mit Wasser trübt oder „sich bläut" (eine thatsächliche Blaufärbung tritt nicht ein, sondern nur ein Milchigwerden, welche eine dichroitische Erscheinung hervorruft, indem die Mischung im durchfallenden Lichte mit bläulichem Reflex fluorescirt), weil trotz sorgfältigster Rectification sich oft noch Theersubstanzen darin befinden, die sich beim Zusatz von Wasser ausscheiden und eine Trübung hervorrufen, ist zu wichtig, als dass hier nicht näher darauf eingegangen würde.

Der Hauptconsum des Holzgeistes fand bisher in letzter Zeit in der Anilinfarbenindustrie statt und es wurde von vielen Fabrikanten angenommen, dass ein Holzgeist, der beim Verdünnen des Wasser sich trübt, keine so reinen Farbtöne zu erzeugen vermöge, wie ein solcher, der diese Eigenschaft nicht hat. Es wurde daher für die Holzgeistproducenten die Aufgabe, nur solche Waare zu erzeugen, die dieser Anforderung entspricht; dies scheint indessen mit einiger Schwierigkeit verknüpft zu sein, denn trotz der sorgfältigsten Verarbeitung ist es oft fast unmöglich, Holzgeist durch fractionirte Destillation so zu reinigen, dass das ganze gewonnene Produkt diesen Grad der Reinheit zeige; ein Theil des Fabrikats, namentlich der später übergehende, auch wenn er noch 95 bis 96° Tralles zeigt, wird meistens beim Verdünnen mit Wasser sich trüben. Es gelingt zwar den flüchtigen Kohlenwasserstoff, welcher ein so fest anhaftender Begleiter des Holzgeistes ist, durch Behandlung mit ausgeglühter Holzkohle zu entfernen, indessen ist dieses Mittel zu umständlich und mit zu viel Materialverlust verbunden, als dass man es mit Vortheil anwenden könnte. Man muss den Holzgeist zu diesem Behuf, nachdem man ihn auf 50 bis 60° Tralles gebracht und voll-

ständig entsäuert hat, mit Wasser auf 20 bis 25° Tralles verdünnen; erst diesem verdünnten Holzgeist kann man durch Behandlung mit Holzkohle seinen Gehalt an flüchtigem Theeröl entziehen und muss denselben danach durch wiederholte Rectification über Kalk wieder in concentrirte Form bringen. Da die Holzkohle jedoch sehr bald wirkungslos wird und durch frische ersetzt werden muss, wobei viel Holzgeist in der porösen Kohle zurückbleibt, der schwer wieder zu gewinnen ist, so ist es erklärlich, weshalb diese umständliche Manipulation wenig Beifall gefunden hat. Neuerdings, wo man den Holzgeist fast ausschliesslich auf Methylanilin verarbeitet, dessen Reinigung leichter als die des Jodmethyl ist, scheint man übrigens weniger Werth darauf zu legen, dass sich käuflicher Holzgeist beim Verdünnen mit Wasser nicht trüben soll, sodass die Holzgeistproducenten ihre Waare meistens in der Beschaffenheit auf den Markt bringen wie sie durch sorgfältige Rectification über Kalk zu erhalten ist. — Nach den Beobachtungen von A. Hardel, Besitzer einer bedeutenden Holzessigfabrik in Dieppedalle bei Rouen, sollen geschälte Holzarten ausschliesslich einen Holzgeist geben, der sich beim Vermischen mit Wasser nicht trübt, während mit Holzarten, die mit Rinde verkohlt werden, an dem daraus gewonnenen Holzgeist ein derartiges Resultat nicht zu erzielen ist. Da in dem genannten Etablissement viel Schäleiche verkohlt wird, (nach dem Fällen der jungen Eichen wird die Rinde zum Zweck der Bereitung von Gerberlohe entfernt), so dürfte Hardel's Ansicht auf Erfahrungen beruhen und erscheint es plausibel, dass das flüchtige Oel, welches beim Verkohlen vieler Rinden entsteht, derjenige Kohlenwasserstoff ist, der dem Holzgeist so innig anhaftet, dass seine Entfernung auf dem Wege der fractionirten Destillation sich unmöglich erweist. — Verf., der bisher nicht Gelegenheit hatte, nur mit geschälten Hölzern zu arbeiten, vermochte nur zu constatiren, dass Holzgeist, der bei der trockenen Destillation des Nadelholzes gewonnen wird, trotz sorgfältigster Rectification absolut nicht frei von leichtflüchtigen theerigen Bestandtheilen war, während bei Laubholz wenigstens der grössere Theil des erhaltenen Holzgeistes diesen Uebelstand nicht zeigte.

Mit dem Aufschwung, den im Laufe dieses Jahrhunderts die Stoffdruckerei und Baumwollfärberei nahm, wurde zwar auch die Fabrikation der für genannte Gewerbzweige unbedingt erforderlichen Holzessigprodukte wesentlich gehoben, es fand sich aber längere Zeit keine rechte Verwendung für den bei der Holzverkohlung mit gewonnenen Holzgeist, so dass die Holzgeistproducenten die Herstellung dieses Körpers geraume Zeit nur sehr nebenbei betrieben. Versuche, den Holzgeist statt des Spiritus z. B. zum Lösen von Harzen wie Schellack etc. für Politurzwecke oder in der Hutmacherei zum Wasserdichtmachen des Filzes oder in der Alkannafärberei zu verwenden, wozu derselbe eigentlich recht wohl sich eignen sollte und auch früher wegen seines niedrigen Preises empfehlenswerth erschien, scheiterten wohl hauptsächlich an der schon genannten üblen Eigenschaft dieses Körpers, nämlich der, dass er beim Verdunsten einen höchst unangenehmen Geruch verbreitet, welcher die Augen ganz bedenklich afficirt und wodurch das Manipuliren mit derartigen holzgeistigen Lösungen für die damit betrauten Ar-

beiter äusserst lästig, ja vielfach sogar mit sehr heftigen Augenkrankheiten verknüpft wird. Vom Continent aus ging bis Mitte der fünfziger Jahre wohl der meiste Holzgeist nach England (auch wohl etwas nach Holland) zu freilich sehr gedrückten Preisen, die seine Bereitung kaum lohnend erscheinen liessen. Er soll dort angeblich von den betreffenden Regierungen ausgekauft worden sein, welche ihn zum Mischen mit denjenigen Spiritus benutzt haben sollen, der für technische Zwecke Verwendung findet und die dort sehr hohe Branntweinsteuer nicht zahlt, wozu allerdings Holzgeist in dem Zustand, wie er damals geliefert wurde, seine Aufgabe der Denaturirung recht wohl erfüllt haben mag.

Der Anilinfarbenindustrie war es vorbehalten, dem Holzgeiste eine grössere Wichtigkeit zu geben, und zwar geschah dies in zwei Epochen. Bekanntlich waren die zuerst hergestellten Anilinfarben das Perkin'sche Violett und das Fuchsin; diese beiden Farben waren in Folge ihres ausserordentlichen Lüsters und der Leichtigkeit, mit der sie sich auf die verschiedenen Faserstoffe vixiren liessen, längere Zeit ganz bedeutend *en vogue*. Da dieselben aber nur die Nüancen Blauviolett und Carmoisin repräsentirten, so wurde bald das Verlangen nach einem Rothviolett rege; da gelang es im Jahre 1859, wohl fast zu gleicher Zeit, dem Lyoner Haus Frank und dem Glauchauer Haus Grüner durch Lösen des Fuchsin in Holzgeist unter Zusatz von Kalibichromat und Schwefelsäure ein Rothviolett auf Textilstoffen zu erzeugen, welches weit mehr Feuer als das Perkin-Violett besass und zugleich eine neue Nüance darbot. Das Verfahren, welches einige Zeit Geheimniss blieb und womit die genannten Fabrikanten in kurzer Zeit ausserordentliches Geld verdient haben sollen, wurde bald allgemein bekannt und es entstand mit einem Male eine ganz ausserordentliche Nachfrage nach Holzgeist, diesem bisher so gut wie nicht beachteten Stoff, so dass, da damals dessen Herstellung noch eine ziemlich beschränkte war, ohnehin abhängig vom Absatz der Holzessigprodukte, dessen Preis in Kürze ein sehr hoher wurde, da das urplötzlich verlangte Quantum nicht beschafft werden konnte. Es sollen damals in England Fabriken gegründet worden sein, welche lediglich Holz zu dem Zweck verkohlten, um dabei den Holzgeist zu gewinnen, während die anderen Verkohlungsprodukte nur als Nebenartikel betrachtet wurden, was übrigens bei dem Preis, den Holzgeist damals mehrere Jahre hatte, wohl recht glaublich erscheint. — Ueber das Wesen der Wirkung des Holzgeistes auf das Fuchsin ist man sich wohl eigentlich damals nicht recht klar geworden, da man zu dieser Zeit über die Constitution der Anilinfarben und speciell des Fuchsin noch keine genauen Kenntnisse hatte, und als dies später der Fall wurde, war diese Reaktion ohne Bedeutung geworden. Jedenfalls wirkte der durch die Oxydation von Seiten der Chromsäure aus dem Methylalkohol gebildete Methylaldehyd reducirend auf das Rosanilinsalz des Fuchsin und erzeugte so eine mehr violette Farbe; möglich auch, dass das in ungenügend gereinigtem Holzgeist stets in grösserer oder geringerer Menge vorhandene Aceton nebenbei von einiger Wirkung auf die Nüance war; Thatsache ist es, dass Fuchsin sich in Holzgeist mit weit blauerer Farbe löst, als in Spiritus oder Wasser, und besitzen auch aus holzgeistiger Fuchsinlösung

gefärbte Stoffe einen viel blauern Stich als solche, die aus spirituöser wässeriger Lösung gefärbt werden. Auffallend war es, dass man damals keinen möglichst wasserfreien oder reinen Holzgeist verlangte, denn das s. Z. fast allgemein verwendete Produkt hielt nur 80 bis 82 Proc. Tr. (spec. Gew. = 0,868 bis 0,857) und war meist noch ziemlich unrein durch Theergehalt. Nachdem es aber der Anilinfarbenindustrie gelungen war, durch Phenylirung des Rosanilin aus Fuchsin Farbstoffe zu erzeugen, welche die mannichfachsten Töne besitzen, vom reinsten Blau bis zum Rothviolett, mit noch weit mehr Feuer als dieses mit Hülfe des Holzgeistes aus Fuchsin hergestellte Lilla, so verdrängten diese neuen Farben auch nach einiger Zeit die zuerst so beliebte Nüance und damit wurde auch sehr bald die Nachfrage nach Holzgeist geringer und das Interesse für diesen Artikel verschwand mehr und mehr. Ein weiterer Fortschritt im Bereich der Anilinfarbenbranche, die Entdeckung des Jod- oder Nachtgrün, erzeugte Mitte der sechsiger Jahre jedoch plötzlich wieder ein sehr lebhaftes Bedürfniss nach Holzgeist. Durch Einwirkung von Jodmethyl und Holzgeist unter Druck auf Fuchsin in der Hitze gelang es, ein Anilingrün herzustellen, welches sich nicht allein durch seine ausserordentliche Schönheit am Tageslicht, sondern auch, eine bisher bei grünen organischen Farben noch gar nicht beobachtete Eigenschaft, durch seine rein grüne Farbe bei künstlicher Beleuchtung auszeichnete. Dieses neue Grün, welches sich sofort nach seiner Entdeckung den höchsten Beifall des Publikum gewann und sehr bald eine geschätzte Modefarbe wurde, verlangte zu seiner Bereitung ziemlich bedeutende Mengen Holzgeist, sodass der Preis desselben, der wieder ansehnlich hinabgegangen war, plötzlich ganz ausserordentlich stieg, wenn er auch die frühere Höhe nicht mehr erreichte. Da zur Herstellung von Jodmethyl und Nachtgrün nur ziemlich vollständig entwässerter und möglichst reiner Holzgeist verwendet werden kann, so müssen die Holzgeistproducenten diesen Artikel jetzt in concentrirter Form (95 bis 96 Proc. Tr. = spec. Gew. 0,815) und möglichst rein liefern und wurde namentlich damals von ihm verlangt, dass er sich beim Mischen mit Wasser durch Ausscheiden theeriger Stoffe nicht trübe oder „bläue“. Zwar vermochte sich das Jodgrün in Folge seiner ziemlich geringen Echtheit und seines durch die Seltenheit des Jod bedingten hohen Preises auf die Dauer auch nicht in der Färberei zu erhalten, es gelang aber einestheils, ein billigeres, eben so schönes jodfreies Methylgrün zu bereiten, anderntheils wurde das Methylviolett entdeckt, eine Anilinfarbe, welche sich gleichfalls durch ganz ausserordentliches Feuer, namentlich auch bei künstlicher Beleuchtung, auszeichnet; da nun zur Erzeugung dieser beiden Farben, welche wohl neuerdings fast allgemein aus dem Methylanilin direct dargestellt werden, Holzgeist unerlässlich ist und sich dieselben bis dato einen ziemlich ungetheilten Beifall im Publikum bewahrt haben, so ist auch heute noch Holzgeist ein für die Anilinfarbenindustrie höchst wichtiger Körper geblieben, welcher daher zur Zeit wohl von allen Holzessig producirenden Fabriken nebenbei gewonnen und auf ein für beregten Zweck taugliches Produkt verarbeitet wird.

Da der Holzgeist öfters einer Verfälschung oder auch unabsichtlichen

Verunreinigung unterworfen ist, wodurch sein Werth mehr oder weniger beeinträchtigt wird, so wird es oft nöthig, denselben auf seine Reinheit zu prüfen, resp. den Handelswerth einer fraglichen Probe zu constatiren, indem man den Gehalt an absolutem Methylalkohol zu bestimmen sucht. Die Hauptverfälschung dürfte jedenfalls in einem Zusatz von Weingeist bestehen, der weit billiger ist, zwar dem Holzgeist sehr ähnliche Eigenschaften besitzt, denselben jedoch in der Anilinfarbenfabrikation nicht zu ersetzen vermag; doch ist oft auch ein unbeabsichtigter Gehalt an Aceton, essigsaurer Methylester, flüchtigen Kohlenwasserstoffen, von mangelhafter Reinigung herrührend, für die Ausgiebigkeit eines Holzgeistes zu Zwecken der Herstellung von Anilinfarben von Nachtheil. Nach Lewisson soll eine Lösung von Barythydrat, einem reinen Holzgeist zugesetzt, sich nicht trüben, während bei Gegenwart von Spiritus ein Niederschlag von Baryt und somit eine Trübung entsteht, doch dürfte diese Methode nur für gröbere Verfälschungen anwendbar sein, da sie bei geringerm Gehalt an Weigeist keine sicheren Resultate ergiebt. Da Holzgeist einestheils sich in Glasgefässen wegen des stossweisen Siedens nur schwierig destilliren lässt, anderntheils aber die Siedepunktsdifferenz zwischen Methyl- und Aethylalkohol, 60 und 75°, eine nur geringe ist, so dürfte die Methode der fractionirten Destillation eines zu bestimmenden Holzgeistes sich nicht als praktisch erweisen; ebenso lässt die Constatirung des spec. Gewichtes mittelst Aräometer oder Pyknometer keinen Schluss auf die Beschaffenheit eines Holzgeistes ziehen, da beide Alkohole ziemlich gleiche Dichtigkeit besitzen. Das bisher fast allgemein übliche Mittel zur Bestimmung des Holzgeistes bestand darin, dass man durch Zusatz von Jod und Phosphor einen zu untersuchenden Holzgeist in Jodür überführte. Da nun Jodmethyl bei 48°, Jodäthyl dagegen bei 71° destillirt, so kann man durch fractionirte Destillation der gewonnenen Jodverbindung mit Leichtigkeit constatiren, ob Spiritus vorhanden gewesen, wenn bei der Rectification um 48° noch nicht alles übergegangen ist. G. Krell[1]) benutzte dieses Verfahren zur quantitativen Ermittelung des Methylalkohol im käuflichen Holzgeist.

M. Grodzki und G. Kraemer[2]) geben die Resultate ihrer Untersuchungen über die Bestandtheile des Holzgeistes und die Untersuchung desselben auf seinen Gehalt an Methylalkohol. Der rohe Holzgeist ist schon häufig Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, die sich jedoch in den meisten Fällen auf die niedrig siedenden Componenten desselben estreckten. Von den drei als wesentliche Bestandtheile des Holzgeistes erkannten Körpern: Aceton, Methylacetat und Methylalkohol sind Aceton und Methylacetat indirecte Produkte. Das Aceton entstammt der Essigsäure, das Methylacetat der Einwirkung der Essigsäure auf den Methylalkohol beim Aufarbeiten des rohen Holzessigs. Hierdurch erklärt sich, dass die Mengenverhältnisse der drei genannten Körper

---

1) Jahresbericht 1873 p. 658.

2) M. Grodzki und G. Kraemer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1492; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1551; Chem. Centralbl. 1875 p. 3.

so ausserordentlich wechseln. Schnelleres oder langsameres Verkohlen des Holzes, mehr oder minder hohe Temperatur der Leitungsröhren nach der Kühlschlange wird den Gehalt an Aceton in dem Holzgeist erheblich beeinflussen. Die Verff. haben Schwankungen von 20 Proc. und mehr constatirt. Begreiflicherweise hat man in dem rohen Holzgeist noch Zersetzungs-, resp. Condensationsprodukte des Acetons zu erwarten. Voelkel[1]) hat schon unter dem Namen Xylitnaphta und Xylitöl Körper beschrieben, die als nichts Anderes als Mesityloxyd und Phoron im unreinen Zustande anzusehen sind. Beim Aufarbeiten dieser Nachprodukte des Holzgeistes erhält man von diesen Körpern nicht unbedeutende Mengen.

Ein Körper, der einen constanten Bestandtheil des rohen Holzgeistes ausmacht, scheint bis jetzt der Aufmerksamkeit aller Forscher, die sich mit diesem Gegenstand beschäftigt haben, entgangen zu sein. Behandelt man die bei 80 bis 100° siedenden Antheile eines Holzgeistes mit Jod und Phosphor, so erkennt man leicht, dass sich in denselben Körper alkoholischer Natur befinden. Sobald man eine solche Fraction durch wiederholtes Abdestilliren über frisch geglühter Potasche sorgfältig trocknet, gelingt es auch, den fraglichen Alkohol, welcher sich durch seinen penetranten Geruch sogleich verräth, als solchen abzuscheiden. Dieser Alkohol ist nichts Anderes als Allylalkohol[2]). Das Vorkommen desselben im Holzgeist ist insofern eine interessante Thatsache, als sich wohl kaum eine andere Abstammung desselben annehmen lässt, als die von dem Aceton. Wir würden dann wieder vor einer der Umlagerungen im Molekül stehen, wie sie die letzten Jahre uns schon häufiger kennen gelehrt haben. (Aceton und Allylalkohol haben dieselbe empirische Formel C_3H_6O.)

Die Menge des in dem Holzgeist enthaltenen Allylalkohols ist gegenüber der der übrigen Componenten sehr gering. 50,000 Pfd. Holzgeist von durchschnittlich von 94 bis 95 Proc. Tr., der also schon einer gewissen Reinigung unterworfen worden war, lieferten den Verff. von einer fast schon trockenen Fraction, bei 80 bis 100° siedend, ca. 100 Pfd., wovon also sicher die Hälfte als reiner Allylalkohol betrachtet werden kann. Die den Verff. von Krell mitgetheilten Zahlen sprechen dafür, dass in dem ganz rohen Holzgeist ein etwas grösserer Gehalt davon anzunehmen ist; doch dürfte derselbe 0,2 Proc. kaum übersteigen. Krell hat bekanntlich ein Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes des käuflichen Holzgeistes an Methylalkohol angegeben[3]), welches im Wesentlichen darin besteht, dass man den Methylalkohol durch Einwirkung von Phosphordijodid in Jodmethyl umwandelt und die Menge desselben bestimmt. Die Verff. hielten es bei der Wichtigkeit der Sache nicht für überflüssig, die von ihm gemachten Angaben noch ein Mal einer scharfen Controle zu unterwerfen. Ganz besonders kam es ihnen

1) Annal. der Chemie u. Pharm. LXXX p. 30.

2) Die Priorität der Entdeckung des Allylalkohols im Holzgeist gebührt, wie die Verff. anerkennen, den Herren G. Krell (Leiter der Harzer Werke zu Rübeland und Zorge) und Dr. Aronheim. Vergl. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1381; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1566.

3) Jahresbericht 1873 p. 658.

darauf an, die von Krell der Berechnung des Gehaltes an Methylalkohol zu Grunde gelegte Zahl von 7,19, welche von der Theorie 7,8 nicht unerheblich abweicht, zu verificiren. (Krell nimmt an, dass 5 Kubikcentim. reiner Methylalkohol 7,19 Kubikcentim. Jodmethyl geben.) Da Krell ausserdem die Frage, wie Gemische von Aceton, Holzgeist und Methylacetat sich seiner Methode gegenüber verhalten, offen gelassen hatte, so haben sie dieselbe gleich mit zu beantworten gesucht.

Die Verf. gingen bei den analytischen Bestimmungen von völlig reinen Körpern aus. Der Methylalkohol wurde aus dem Benzoat und dem Oxalat dargestellt, das Aceton aus der Natriumbisulfit-Verbindung mittelst Soda abgeschieden, das Methylacetat aus reinem Methylalkohol mittelst Salzsäure und Essigsäure erhalten. Bei den zahlreichen Bestimmungen, welche die Verf. mit diesen Körpern angestellt haben, stellte sich heraus, dass die Krell'sche Methode bei weitem zuverlässiger wird, wenn man eine kleine Modification anbringt. Von der Erfahrung ausgehend, dass ein Jodid sich am besten bildet, wenn Wasser zugegen ist, wendeten die Verf. nicht Jodphosphor allein an, sondern setzten Jodwasserstoffsäure hinzu. Am besten bewährte es sich, anstatt 30 Grm. nur 15 Grm. Phosphordijodid zu nehmen, und nach dem Eintropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit 5 Kubikcentim. einer Lösung von 1 Theil Jod in 1 Theil Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gewicht zufliessen zu lassen. Nach kurzem Digeriren am aufsteigenden Kühler wurde dann abdestillirt.

Es wurden jedes Mal 5 Kubikcentim Flüssigkeit in Arbeit genommen, und daraus im Mittel an Jodmethyl erhalten:

Methylalkohol	7,2	Kubikcentim.,	berechnet	7,8
Gleiche Volumina von Methylalkohol und Wasser	3,6	„	„	3,9
Aceton	—	„	„	—
Gleiche Volumina von Aceton und Methylalkohol	3,9	„	„	3,9
Methylacetat	3,6	„	„	3,9

Diese Zahlen ergeben: 1) dass die gefundene Menge Jodmethyl von der Theorie um 0,6 Kubikcentim. abweicht; 2) dass ein Gemisch von Wasser und Methylalkohol verhältnissmässig dieselbe Abweichung zeigt; 3) dass ein Gemisch von Aceton und Methylalkohol scheinbar eine höhere Zahl giebt; 4) dass Methylacetat seinem Gehalt an Methylalkohol nach Jodmethyl liefert, wenn auch wiederum von der Theorie wie bei reinem Methylalkohol abweichend. Der Grund der höheren Ausbeute des acetonhaltigen Gemisches ist in dem Umstande zu suchen, dass nicht alles Aceton in das Wasser übergeht, sondern ein Theil vom Jodmethyl zurückgehalten wird und dessen Volumen vergrössert. 5 Kubikcentim. Jodmethyl vom spec. Gewicht 2,2678, mit 5 Kubikcentim. Aceton und 10 Kubikcentim. Wasser geschüttelt, zeigten nachher das Volumen von 6,9 Kubikcentim.; es war also ein bedeutender Theil des Acetons in das Jodmethyl übergegangen. Dass die Ausbeute an Jodmethyl bei den Methylalkohol-Bestimmungen so erheblich von der Theorie abweicht, liegt wohl an zweierlei Umständen. Zunächst bleibt bei dem Versuche das Kölbchen mit Jodmethyldampf gefüllt; somit findet also ein gewisser Verlust statt. Dass dieser selbst bei so approximativen Messbestimmungen ins Gewicht fällt,

ergiebt sich daraus, dass die Verf., als sie das gewöhnlich benutzte Kölbchen von 30 Kubikcentim. Inhalt durch ein solches von 180 Kubikcentim. Inhalt ersetzten, 0,2 Kubikcentim. weniger Jodmethyl erhielten. Von noch grösserem Einfluss wird sein, dass wahrscheinlich gewisse Mengen der Methylverbindung als Methylphosphorsäure zurückgehalten werden.

Da es sich in der Praxis immer nur um vergleichende Bestimmungen handelt, so wird man gleichwohl die von Krell gefundene Zahl von 7,19, resp. 7,2, den Berechnungen zu Grunde legen können. Zu beachten bleibt dann also nur: 1) dass ein acetonhaltiger Holzgeist höhere Zahlen giebt, und zwar um so höhere, als der Holzgeist reicher an Aceton ist; 2) dass die Wahl des Gefässes nicht ohne Einfluss ist, und man also gut thut, ein möglichst kleines Gefäss anzuwenden.

Die Verf. haben versucht, die Verluste an Jodmethyldampf, sowie auch die vermuthete Bildung von Methylphosphorsäure dadurch zu vermeiden, dass sie zur Ueberführung des Alkohols in Jodmethyl gasförmige Jodwasserstoffe anwendeten. Der dazu benutzte Apparat ist in unserer Quelle beschrieben. Wider Erwarten wurden jedoch nach dieser Methode keine höheren Zahlen erhalten. Im Gegentheil sind die Verf. mit reinem Methylalkohol noch immer etwas hinter der Zahl 7,2 zurückgeblieben; sie erhielten 7,0. Die neben dem Jodmethyl sich bildende Jodwasserstoffsäure löst nämlich etwas Jodmethyl auf. Weiterhin scheint die Umbildung des Methylalkohols in Jodmethyl ein gewisses Maximum nicht zu überschreiten. Die Verf. haben sich aber überzeugt, dass die erhaltenen Resultate sehr gut unter einander stimmen, dass die Methode mit Jodwasserstoff also für gewisse Fälle sehr brauchbar ist. Sie eignet sich besonders da, wo zahlreiche Bestimmungen auszuführen sind. Handelt es sich dagegen um einzelne Bestimmungen, so wird man der Krell'schen Methode, zumal mit der oben erwähnten Modification, den Vorzug geben müssen.

Fleisch und Präserviren desselben.

Poggiale[1]) berichtet über das Tellier'sche Verfahren zur Conservation von frischem Fleische. Das Fleisch erhält keinerlei Zusatz und wird auch weder durch Kochen noch in irgend einer anderen Weise verändert. Die Methode der Conservation besteht einfach darin, dass man den Raum, in welchem das Fleisch lagert, durch einen Strom trockner, auf —8 bis —10^{0} abgekühlter Luft immer so kalt erhält, dass die Temperatur niemals über —1^{0} steigt. Die Abkühlung der Luft erfolgt nicht durch Eis, sondern durch Verdunstung von Methyläther mittelst eines von Tellier construirten Apparates. Poggiale erklärt das Verfahren für geeignet, frisches Fleisch aus Südamerika in geeignetem Zustande und zu einem mässigen Preise

1) Poggiale, Polytechn. Centralbl. 1874 p. 916; Chem. Centralbl. 1874 p. 665.

nach Europa zu schaffen. Zum Zwecke der Conservirung von Fleisch, Fetten und Fischen schlägt Krönig[1]) vor, sich hierzu des Kreosots (aus Holztheer) und zwar in der Form von Kreosotsalz, d. h. einer Mischung von 30 Grm. Kochsalz mit 1 Tropfen Kreosot, zu bedienen. Werden zu 50 Grm. geschabtem Rindfleische 3 Grm. Kreosotsalz hinzugefügt und damit gut vermengt, so lässt sich die erhaltene Masse weder mit der Zunge noch mit dem Auge von wohlschmeckendem geschabten Schinken unterscheiden. Bei diesen Verhältnissen käme also auf 1000 Thle. Fleisch 1 Thl. Kreosot. Eine solche „Augenblicksräucherung", wie sie Verf. nennt, wäre auch für Schinken, Speck und anderes Rauchfleisch durch Kreosotsalz an Stelle des gewöhnlichen Kochsalzes zu verwenden; das Kreosotsalz liesse sich vielleicht im Kleinhandel einführen. Mit Hülfe dieses Salzes, meint Verf., liesse sich auch Fleisch in Australien, Amerika etc. conserviren und nach Europa bringen. Dazu solle das magere, von allem Fette befreite Fleisch durch Hackmaschinen zerkleinert, mit Kreosotsalz versetzt und in natürliche oder künstliche Därme gefüllt werden. Die erhaltenen Würste liessen sich wahrscheinlich, in Fässer oder Kisten fest aufeinander gepackt, transportiren, vielleicht auch das ohne Weiteres in Fässer gepackte, mit Kreosotsalz gesalzene Fleisch. Verf. meint, es liesse sich auch wohl das mit Kreosotsalz versetzte transatlantische Fett in Därme verpackt conserviren und transportiren. Schliesslich schlägt er vor, zu versuchen, Fische im rohen, halb oder ganz gekochten Zustande, vom Rückgrate und den hiervon auslaufenden Gräten befreit, mit Kreosotsalz zu einer wurstartigen Masse verarbeitet, in Därme oder in Flaschen gebracht zu conserviren und zu verschicken, oder die ganzen Fische in Fässern mit Kreosotsalz zu verpacken oder mit Kreosotsalz zu behandeln und dann zu trocknen, um sie in solchem Zustande zu verschicken.

S. Hickson[2]) will (nach einem engl. Patente) Fleisch dadurch präserviren, dass er dasselbe im lufttrocknen Zustande mit krystallisirtem Rohzucker in Fässer packt. W. Juby Coleman[3]) liess sich (in England) ein Verfahren zur Präservirung von Fleisch patentiren, welches in der Anwendung von Zucker und schwefligsauren Alkalien besteht.

Das Conserviren von Nahrungsmitteln durch essigsaures Ammoniak, machten de Malortie und J. E. T. Woods[4]) (in London) zum Gegenstande eines englischen Patentes. Fleisch, Fische, Gemüse etc. werden im frischen Zustande in mehr oder weniger concentrirte Lösung von essigsaurem Ammoniak getaucht und nachher an der Luft trocknen gelassen. Handelt es sich um eine Aufbewahrung der Nahrungsmittel für längere Perioden, Monate oder Jahre, so packt man die Stoffe in mit genannter Salzlösung gefüllte Büchsen oder Fässer. Das Kochen, Braten etc.

---

1) Krönig, Polyt. Notizbl. 1874 p. 198; Industrieblätter 1874 Nr. 22; Polyt. Centralbl. 1874 p. 736; Chem. Centralbl. 1874 p. 768.
2) S. Hickson, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1296.
3) W. Juby Coleman, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 757 p. 242.
4) de Malortie und J. E. T. Woods, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1296; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1376.

so zubereiteter Artikel treibt das essigsaure Ammoniak mit Leichtigkeit aus. Die Nahrungsmittel sollen frei von dem süsslichen Geschmacke sein, welchen essigsaures Natron ihnen ertheilt. Zum Conserviren organischer Stoffe liess sich Lindemann[1]) (in Manchester) die Anwendung von Borsäure und deren Verbindungen in England patentiren. (Dieselbe wird schon seit 1870 unter dem Namen Aseptin in Schweden[2]) für diesen Zweck verwendet, und über ihre Brauchbarkeit hat A. Hirschberg[3]) Versuche angestellt.) Lindemann will Fleisch durch Einspritzen einer gesättigten Lösung von Borsäure in kaltem Wasser und Ueberstreuen mit gepulverter Borsäure conserviren, Leichen durch Injection gesättigter Lösung von Borsäure in Benzol, Zeugstoffe durch Eintauchen in eine gesättigte Lösung von Borsäure in schwefelsaurer Magnesia oder in eine Appreturmasse, die 1 Proc. borsaures Zinkoxyd enthält[4]).

E. Metge und F. N. C. Vuibert[5]) liessen sich (in England) folgendes Verfahren der Fleischpräservirung patentiren. Das Thier (Ochs oder Schaf) wird mit *einem* Schlage gefällt, vollständig ausbluten gelassen und dann sogleich abgehäutet, geöffnet und von Eingeweiden befreit. Der ganze Körper wird zunächst, ohne vorherige Zerkleinerung, in mit 1 Proc. reinem Phenol versetzten Weingeist von 72 Proc. (nach Gewicht) getaucht, nach dem Herausnehmen trocknen gelassen und nun in ein Bad von syrupdicker alkoholischer Zuckerlösung gelegt. Nach dem Herausnehmen wird die Masse wieder getrocknet und dann in Zinnbüchsen von entsprechender Grösse gesteckt, die man nunmehr mit gereinigtem, geschmolzenem Fette (das übrigens nicht mehr als 45° C. haben muss) anfüllt und dann verschliesst. Wie es scheint, kann die von H. Kolbe[6]) aus dem Phenol auf synthetischem Wege erhaltene Salicylsäure (vergl. Seite 492) zur Conservirung von Fleisch Anwendung finden[7]).

Th. Robertson Ogilvie[8]) analysirte präservirtes Hammelfleisch von Australien, dann zur Vergleichung englisches rohes Hammelfleisch und endlich Liebig's Fleischextract mit folgenden Resultaten:

---

1) Lindemann, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 279.

2) Vergl. Jahresbericht 1871 p. 671; 1873 p. 674.

3) Jahresbericht 1872 p. 616.

4) Vergl. ferner die Versuche von Jacquez mit Borax Jahresbericht 1873 p. 674.

5) E. Metge und F. N. C. Vuibert, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1656.

6) H. Kolbe, Journ. f. prakt. Chemie 1874 X p. 111.

7) Siehe ferner W. Knop, Journ. f. prakt. Chemie 1874 X p. 351; Chem. Centralbl. 1875 p. 6 und J. Müller, Journ. f. prakt. Chemie 1874 X p. 444.

8) Th. Robertson Ogilvie, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 725 p. 180.

	Austral. Hammelfleisch 1.	2.	Engl. Hammel-fleisch	Liebig's Fleisch-extract
Wasser	59,26	61,57	52,59	17,20
Fett	19,62	15,79	28,88	0,14
Extractivstoffe				
α) in Alkohol löslich	2,47	3,12	2,28	53,04
β) „ Wasser „	4,47	3,82	1,85	29,22
Lösliche Faserstoffe	1,27	1,59	—	—
Lösliches Eiweiss	—	—	3,22	—
Unlösliches „	—	—	—	0,40
Fibrin	12,89	14,80	11,18	—
	99,98	100,69	100,00	100,00
Lösliche Mineralstoffe:				
Kali	0,235	0,241	0,136	9,78
Natron	0,107	0,098	0,065	2,48
Phosphorsäure	0,160	0,237	0,056	7,89
Chlor	0,152	0,129	0,046	1,76
Schwefelsäure	—	—	—	0,26
Unlösliche Mineralstoffe	0,444	0,160	0,150	0,91
	1,098	0,865	0,453	23,08
Stickstoff in den Extractivsubstanzen	0,931	0,862	0,536	—
Stickstoff im Eiweiss und Fibrin	1,809	2,206	1,947	—
	2,740	3,068	2,483	9,05

Moore[1]) erhebt einige Einwände gegen das von dem Vorstehenden eingeschlagene analytische Verfahren, wogegen Robertson Ogilvie[2]) replicirt.

C. F. Chandler und F. A. Cairns[3]) stellten eine vergleichende Untersuchung des Liebig'schen Fleischextractes (von Fray-Bentos) und des Fleischextractes von der „*San Antonio Meat Extract Factory*" an. Es fanden sich im Extract von

	Fray-Bentos	*San Antonio*
Wasser (bei 100° C. ausgetrieben)	17,21	14,78
Asche	13,01	18,16
In Alkohol von 80 Proc. lösliche Substanzen	33,09	44,57
Fett etc., in Aether löslich	0,14	0,18
Stickstoff (Total)	8,18	9,12
Stickstoff in dem in Alkohol löslichen Theil	3,19	4,75
Natron	2,44	2,35
Kali	9,20	7,55
Kalk	0,05.	0,06
Magnesia	0,56	0,50
Eisenoxyd	0,02	0,07
Chlor	2,98	1,95
Schwefel	0,29	0,22
Schwefelsäure (SO_3)	0,03	0,03
Phosphorsäure (P_2O_5)	8,20	5,64

1) Moore, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 729 p. 205.
2) Chemic. News 1874 XXIX Nr. 759 p. 255.
3) C. F. Chandler und F. A. Cairns, Chemic. News 1874 IV Nr. 10 p. 370.

Ad. Ott[1]) schilderte die Sorten von Fleischextract, welche 1873 in Wien ausgestellt waren. S. P. Sharples[2]) verbreitete sich über die Conservirung von Nahrungsmitteln, namentlich von Fleisch.

C. E. Thiel[3]) berichtete über das Fleischextract auf der Wiener Ausstellung. Ausser zu Fray-Bentos wird an verschiedenen Punkten von Süd- und Nordamerika sowie von Australien die Fabrikation desselben betrieben. So war seine Vertretung in Wien eine ziemlich starke, indem sechs Etablissements dasselbe eingesendet hatten und zwar:

1. Die *Liebig Extract of Meat Campany zu Fray-Bentos* (Uruguay) durch ihr Generaldepot zu Antwerpen.
2. Lucas Herrera y Obes y Co. zu Trinidad im Departement San John, bekannter unter der Bezeichnung Buschenthal.
3. Die San Antonio Meat Extract Company zu San Antonio in Texas.
4. Gebrüder Robertson zu Baffle Creek in Queensland, Australien.
5. E. M. M. Bagot zu Adelaide in Südaustralien.
6. Pedras Brancas zu Rio grande do Sul in Brasilien.

Obgleich die Produkte der meisten hier genannten Fabriken schon öfter Gegenstand der Untersuchung gewesen sind, erschien doch eine gleichzeitig vergleichende Prüfung um so mehr von Interesse, als das dabei verwendete Material nicht besonders ausgewählt war, und der ausführende Chemiker gänzlich nach allen Seiten unabhängig blieb. P. Wagner (Vorstand der agricultur-chemischen Station Darmstadt) unterzog sich dieser Aufgabe und auf folgender Tabelle (siehe nächste Seite) finden sich seine Resultate der Analysen von den Proben der fünf ersten oben genannten Firmen in der gleichen Reihenfolge zusammengestellt. Derselbe machte ferner nachfolgende Mittheilungen über die Beschaffenheit der einzelnen Proben, welche die Nummer ihres Fabrikanten in der obenstehenden Liste führen. Die Consistenz sowie die Färbung waren bei No. 1, 2, 3 und 4 normal; in Folge des hohen Leimgehaltes besass dagegen Nr. 5 erheblich festere Consistenz und eine hellere Farbe, ihr Geruch war ferner streng, weniger angenehm, so dass sie nach diesen Kennzeichen leicht von den übrigen Proben unterschieden werden konnte. Geruch und Geschmack, obgleich am Ende nicht entscheidend, zeigten sich etwas verschieden. Den feinsten Geruch zeigte No. 1 und eine Hausfrau erkannte daran wiederholt mit Bestimmtheit den Extract von Fray-Bentos. Bei dem Kosten einer Lösung von 1 Theil Extract und etwas Kochsalz in 50 Theilen kochenden Wassers zeigten Nr. 1 und Nr. 4 den angenehmsten kräftigen Geschmack, Nr. 2 und Nr. 3 standen hierin etwas nach und bei Nr. 5 zeigte sich ein fader Nebengeschmack, der selbst durch stärkeres Salzen nicht zu verdecken war. No. 5 löste sich am schwierigsten und am wenigsten vollständig, die

1) Ad. Ott, Dingl. Journ. CCXI p. 146.
2) S. P. Sharples, Americ. Journ. of Pharm. 1873 XLV p. 494; Dingl. Journ. CCXI p. 142; Chemic. Centralbl. 1874 p. 132.
3) C. E. Thiel, Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. Braunschweig 1874 Bd. I. p. 317.

(Tabelle zu Seite 803)

Fleischextract aus der Fabrik	Wasser	Trockensubstanz bei (110° C.)	Asche	Organische Substanzen	Von der Trockensubstanz in 80 Proc. Alkohol löslich	Von der Trockensubstanz in Alkohol unlöslich	Eiweiss und Leim *)	Kosten pr. Kilogrm.
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.		Franken
Fray-Bentos, nach Liebig's Untersuchung	16 bis 21	79 bis 84	18 bis 22	57 bis 66	56 bis 66	3 bis 28	—	—
Fray-Bentos Liebig's Company . .	20,90	79,10	21,50	57,60	58,41	20,69	—	12
Montevideo — Uruguay (Buschenthal) . .	18,00	82,00	17,42	64,58	59,07	22,93	—	11,50
San Antonio (Arthur Meyer, Hamburg)	18,90	81,10	18,00	63,10	60,19	20,91	—	10
Baffle-Creek — Queensland (Gebr. Robertson)	19,30	80,70	21,36	59,34	58,19	22,51	—	—
Adelaide — Süd-Australien (E. M. Bagot)	22,00	78,00	11,81	66,19	34,60	43,40	8,04	—

*) Unter Eiweiss und Leim ist die in 50 Theilen kalten Wassers unlösliche Substanz des Fleischextracts verstanden.

Flüssigkeit zeigte eine starke Trübung, während diejenigen von No. 1, 2, 3 und 4 selbst bei längerem Stehen klar blieben. Es sind sonach No. 1 und No. 4 als die besten Fabrikate zu bezeichnen, No. 2 und Nr. 3 stehen etwas nach und Nr. 5 kann nur als eine schlechte, nicht mit der nöthigen Sorgfalt bereitete Qualität gelten. Damit stehen sowohl die analytischen Resultate als auch der Preis, der ebenfalls auf der Tabelle No. IX. sich bei einigen Fleischextracten aufgeführt findet, im Einklange.

In Betreff der Fabrikationsmethode wurden in den letzten Jahren keine Veränderungen vorgenommen, dagegen kam zu Fray-Bentos ein neuer Apparat zur vollständigeren Gewinnung des Talgs in Anwendung und führte man dort eine bessere Verwerthung der Abfälle von den Schlächtereien ein, welche seither in die Flüsse geworfen wurden und so eine der ersten Ursachen der dort sehr heftig auftretenden Epidemien waren. Man führt jetzt die Knochen in Schrot über oder in Mehl. Das erstere sucht man in Europa zur Bereitung von Beinschwarz zu verwerthen, das letztere als Düngmittel. Aus den übrigen Abfällen stellt man ferner Dünger dar, den einen reich an

Phosphaten, den anderen reich an Stickstoff. Auf Veranlassung Liebig's versuchte man mit befriedigendem Erfolge die ausgelaugten Rückstände der Extractfabrikation als Futtermittel zu benutzen. Da nicht die ganze Masse des Fleisches auf Extract verarbeitet werden kann, bereitet man jährlich 15 bis 20 Schiffsladungen Tasajo zum Export.

J. Nessler[1]) beschrieb das Räuchern der Fleischwaaren.

Verschluss für Einmachflaschen. Die gewöhnlichen Einmachflaschen zum Einkochen und Aufbewahren von Obst erhalten einen Verschluss von Blase oder, in neuerer Zeit, von Pergamentpapier. Letzteres namentlich hat die Eigenschaft, das Wasser des Obstes hindurchdiffundiren zu lassen, wodurch nach einigen Jahren ein förmliches Eintrocknen erfolgen kann; auch geht dabei etwas von dem Aroma des Obstes verloren, welches man deutlich durch die Verschlussdecke hindurch riecht. Ist im Uebrigen der genannte Verschluss auch sicher, so kommt es doch gelegentlich vor, dass sich in dem Papier eine ganz feine Oeffnung befindet, die der Aufmerksamkeit entgeht und dann das Verderben des Inhaltes herbeiführt. Zum Conserviren der Gemüse eignen sich die Flaschen mit Papier- oder Blasedecken nicht besonders; es ist ein dichterer Verschluss mittelst Korkstöpsels erforderlich, welcher aber nur bei enghalsigen Flaschen ausführbar ist; es beschränkt sich deshalb das Verfahren auf Erbsen, die man in gewöhnlichen Bierflaschen einkocht. Für Bohnen, welche sich als billiges und schmackhaftes Gemüse zum Einmachen besonders eignen, musste man sich seither der Blechbüchsen bedienen, welche ziemlich theuer sind, namentlich wenn die Deckel derselben zugelöthet werden. H. Meidinger[2]) (in Carlsruhe) hat sich nun im letzten Jahre eine Anzahl Flaschen mit Glasplattenverschluss herstellen lassen, welcher sich so sehr bewährte, dass er denselben zur grössern Anwendung bestens empfehlen kann. Die Flaschen sind in mittlerer Grösse, von 18 Liter Inhalt, 21 Centim. hoch, 9 Centim. äusserm Durchmesser, erst ganz oben etwas zusammengeengt; die Oeffnung soll nicht kleiner als 4 und nicht grösser als 5 Centim. im Lichten sein, dann kann man jede Art Obst oder Gemüse bequem ein- und ausbringen und werden die Deckel nicht zu gross. Der Rand der Oeffnung ist durch einen Wulst von umgelegtem Glasband etwas verdickt, 5 bis 7 Centim. breit, genau wie bei den Weinflaschen, derselbe muss eben und glatt geschliffen sein. Die Glasplatte ist eine Scheibe von dem äussern Durchmesser des Randes der Oeffnung, sie ist auf der untern Seite, die sich auf den Rand auflegt, ebenfalls geschliffen. Zur Herstellung des Verschlusses wird der Rand erst mit ein wenig Fett gerieben, ebenso die Auflagefläche der Glasscheibe (am besten eignet sich hierfür Paraffin, dass man jedoch erst schmelzen muss); ist der Deckel aufgelegt, so muss man zur Befestigung desselben noch ein Stück Zeug, am besten Pergamentpapier, darum legen, das man unter dem Wulst mittelst einer Schnur zusammenbindet. Dieser Verschluss ist vollkommen dicht und dauerhaft; Gemüse wie Obst erhalten sich unter dem-

---

1) J. Nessler, Dingl. Journ. CCXII p. 247.

2) H. Meidinger, Bad. Gewerbezeit. 1874 p. 122; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 316.

selben gleich gut, sie bleiben in ihrer anfänglichen Beschaffenheit durchaus unverändert, sobald nur die Erhitzung im kochenden Wasser hinreichend lange gedauert hat; sollte hierin gefehlt worden sein, so kann man dies an dem Aussehen des Inhalts nach einiger Zeit wahrnehmen, was bei den Blechbüchsen unmöglich ist. Das Aufbewahren an einem feuchten Ort (Keller) ist ganz unschädlich, während es bei den mit Blase oder Papier verschlossenen Flaschen durchaus unstatthaft ist. Der Preis dieser Einmachflaschen mit Glasdeckel dürfte bei grösserer Fabrikation ein mässiger sein, höchstens wohl ca. 8 Sgr. für die Literflasche.

Literatur.

1. Schweizer Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. Bericht über Gruppe IV. Nahrungs- und Genussmittel als Erzeugnisse der Industrie von Adolf Ott in Bern. Schaffhausen, Verlag von C. Baader 1874.

Den Berichten über Gruppe IV. von C. Warhanek und C. E. Thiel (vergl. Jahresbericht 1873 p. 683) hat sich das treffliche Referat Ott's beigesellt, das ausser einer ziemlich ausführlichen Schilderung der Ausstellungsgegenstände in der genannten Gruppe, eine Beschreibung der Ochsenfleisch-Conserven aus Texas (von D. Böttcher in Altona) und der Fabrikation des Kirschwassers in der Schweiz (von F. Mühlberg in Aarau) enthält.

Milch und Produkte daraus.

O. Hammarsten[1]) stellte Versuche an über die Coagulation der Milch. Der Verf. wies nach, dass der Milchzucker keinen Einfluss auf das Coaguliren der Milch durch Lab ausübt. Man fällt die Milch durch Chlornatrium, löst den Niederschlag in Wasser, scheidet die Butter durch Agitation ab, fällt ein zweites Mal das Caseïn durch Chlornatrium und löst abermals in Wasser. So erhält man eine Lösung von Caseïn, die frei von Milchzucker ist, die aber gleichwohl, wie Milch selbst, durch Lab coagulirt. Diese Coagulation kann daher nicht auf die Entstehung von Milchsäure zurückgeführt, sondern nur durch ein in dem Lab enthaltenes Ferment hervorgerufen werden. Um dieses Ferment zu trennen, schüttelte Verf. das Lab mit kohlensaurer Magnesia, welche das Pepsin und das Ferment niederschlägt, aber jenes vollständiger als dieses. Hierdurch gelingt es, durch successives Schütteln mit kohlensaurer Magnesia das Ferment zu isoliren. Man erhält so eine Lösung, durch welche die Milch coagulirt wird. Man kann auch einen wässerigen Auszug von Lab mit ammoniakalischem essigsauren Blei fällen und den Niederschlag durch verdünnte Schwefelsäure (0,2 Proc.) zersetzen. Die reine Lösung des Fermentes giebt die Xanthoproteïnreaktion

1) O. Hammarsten, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 6 et 7 p. 352; Chem. Centralbl. 1874 p. 791.

nicht. Sie wird nicht gefällt durch Salpetersäure, Alkohol, Jod, Tannin neutrales essigsaures Blei, wohl aber durch basisch essigsaures Blei; durch Sieden coagulirt sie nicht, verliert aber ihre Activität. Das Ferment ist löslich in Wasser, Benzin und Salzlösungen. Die Glycerinlösung wird durch Alkohol gefällt. Die Lösungen diffundiren nicht durch Membranen oder wenigstens mit ausserordentlicher Schwierigkeit. Alkohol zerstört das Ferment durch längere Einwirkung. Die alkalischen Lösungen, selbst die verdünnten, ändern sich sehr rasch. Die Magenwand aller Thiere enthält eine lösliche Substanz, welche nicht das Ferment des Labs ist, aber unter dem Einflusse von Milchsäure oder Salzsäure in dieses übergeht. Der Verf. hat gefunden, dass die Schleimhaut des Magens ausser dem Pepsin und dem Fermente des Labs noch ein drittes Ferment enthält, welches den Milchzucker in Milchsäure umwandelt. Dieses letztere wird durch kohlensaure Magnesia nicht gefällt. Durch alkalische Lösungen werden das Pepsin und das Labferment zerstört, während das dritte Ferment unverändert bleibt.

Ueber den nämlichen Gegenstand arbeitete auch A. Vogel[1]). Die vor einiger Zeit (1872) von Schalbe mitgetheilte Beobachtung, dass Kuhmilch, welcher man auf 20 Grm. einen Tropfen Senföl zugesetzt hat, bei längerem Stehen nicht gerinnt, hat Veranlassung gegeben, über diesen Gegenstand einige Versuche auszuführen. Zunächst ist die Richtigkeit der Angabe vollkommen zu bestätigen. Frische Kuhmilch mit Senföl versetzt — in dem Verhältnisse von 20 Grm. Milch zu 1 Tropfen Senföl — hatte ihre ursprüngliche Dünnflüssigkeit auch nach mehreren Wochen vollständig bewahrt. Dass die mit Senföl versetzte Milch in Beziehung auf Gerinnen ein anderes Verhalten zeigt, als die Milch ohne diesen Zusatz, beruht wohl auf einer Verminderung der Milchsäurebildung bedingt durch den Einfluss des Senföles. Es schien daher von Interesse, das allmälige Auftreten der Milchsäure in frischer Milch im Vergleiche der mit Senföl versetzten Milch dem quantitativen Unterschiede nach zu beobachten. Zu diesem Zwecke wurden am 15. Januar d. J. zwei gleiche Quantitäten frischer und mit Senföl im angegebenen Verhältnisse versetzter Kuhmilch in verschlossenen Gefässen nebeneinander aufgestellt, und am 26. Januar, dann am 10. Februar auf ihren Milchsäuregehalt in der Weise geprüft, dass man zu 50 Kubikcentim. der herausgenommenen Milchsorten, nach einem Zusatze von etwas Lackmustinctur, welche sich hierbei röthlich oder violett färbte, aus einem graduirten Rohre Normalnatronlauge bis zum Eintritte der blauen Färbung zufliessen liess. Die Mengen der entstandenen Milchsäure ergaben sich bei der Prüfung am 26. Januar und 10. Februar in den beiden Fällen wie folgt:

	A. Milch ohne Zusatz	B. Milch mit Senfölzusatz
	Milchsäure in Procenten	
a. 26. Januar	1,44	0,01
b. 10. Februar	1,50	0,22

1) A. Vogel, Buchner's Repertor. der Pharm. 1874 XXIII p. 505; Chem. Centralbl. 1874 p. 708. (Die früheren Untersuchungen des Verf.'s über Milch siehe Jahresbericht 1873 p. 688.)

Hieraus wird ersichtlich, dass durch den Zusatz von Senföl zur Milch die Bildung der Milchsäure in den ersten 11 Tagen beinahe gänzlich gehindert, nach weiteren 14 Tagen deren Bildung im Vergleiche zu Milch ohne Senfölzusatz nahezu um das Siebenfache vermindert erscheint. Bei den Titrirversuchen mit Normalnatronlauge stand die weisse Farbe der Milch der genauen Beobachtung der Farbenveränderung, wie solche wünschenswerth erscheinen musste, sehr hindernd im Wege. Bei den nächstfolgenden Versuchen, welche mit derselben Milch am 24. Februar und 10. März angestellt wurden, war daher das Verfahren in der Weise abgeändert, dass zwar gleichfalls 50 Kubikcentim. Milch herausgenommen, aber mit 50 Kubikcentim. destillirtem Wasser verdünnt und filtrirt worden waren. Hierbei ergab sich der wesentliche Unterschied, dass die Milch ohne Zusatz von Senföl ein ganz klares Filtrat zeigte, indem die spontane Abscheidung der Molke vollständig eingetreten war, während dagegen die mit Senföl versetzte Milch als homogene Flüssigkeit noch ebenso wie ungeronnene Milch ablief.

	A. Milch ohne Zusatz	B. Milch mit Senfölzusatz
	Milchsäure in Procenten	
a. 24. Februar	1,58	0,25
b. 10. März	1,58	0,28

Somit ergiebt sich das Verhältniss der Milchsäurebildung in der Milch ohne Zusatz im Vergleiche zur Milch, welche mit Senföl versetzt war, nahezu übereinstimmend mit den zu einer früheren Zeitperiode angestellten Beobachtungen.

Da nun, wie aus den bisher mitgetheilten Versuchen hervorgeht, das Senföl eine so entschiedene Wirkung auf die Säurebildung und somit auf das Gerinnen der damit versetzten Milch äussert, so lag es nahe, das Verhalten einiger anderer ätherischer Oele ebenfalls in dieser Hinsicht zu prüfen. Schon jene geringe Beimischung von Senföl theilt der Milch den charakteristischen Geruch und Geschmack des Senfes mit, so dass die damit versetzte Milch ganz und gar ungeniessbar erscheint; man wählte daher zu den folgenden Versuchen zwei ätherische Oele, welche im Geschmacke und Geruche nicht widrig auftreten, nämlich Bittermandelöl und Zimmtöl. Ebenso wie in den oben beschriebenen Versuchen wurde frische Kuhmilch in dem Verhältnisse von 20 Grm. Milch 1 Tropfen Oel mit Bittermandelöl und mit Zimmtöl versetzt. Die quantitative Milchsäurebestimmung ergab folgende Resultate:

		A. Milch ohne Zusatz.	B. Milch mit Bittermandelöl.	C. Milch mit Zimmtöl.
		Milchsäure in Procenten.		
I.	a. Nach 11 Tagen	1,44	1,22	1,14
	b. „ 14 „	1,50	1,32	1,18
II.	a. „ 24 „	1,58	1,44	1,22
	b. „ 38 „	1,58	1,44	1,28

Man erkennt aus dieser Zusammenstellung, dass zwar Bittermandelöl und Zimmtöl nicht ohne hindernden Einfluss auf die Milchsäurebildung sind, dass jedoch dieser Einfluss weit hinter jenem des Senföls zurückbleibt. Vielleicht

darf man annehmen, dass ein sehr vermehrter Zusatz dieser beiden Oele eine dem Senföle nahekommende Wirkung hervorbringen dürfte; allein durch einen wesentlich grösseren Zusatz würde auch durch genannte Oele der Geschmack der Milch in der Art alterirt werden, dass von deren Gebrauche als Nahrungsmittel im gewöhnlichen Verkehre kaum mehr die Rede sein könnte. Ganz oder nahezu ohne Wirkung auf die Gerinnbarkeit der Milch haben sich wenigstens bei so geringem Zusatze ergeben: Terpentinöl, Nelkenöl, Benzin, Carbolsäure, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff. Auf Zusatz dieser Substanzen in dem oben angegebenen Mengenverhältnisse war die damit behandelte Milch am 4. Tage ebenso vollkommen geronnen, wie Milch ohne jeden Zusatz. Die Thatsache, dass Kuhmilch, welcher man auf 20 Grm. einen Tropfen Senföl zugesetzt hat, bei längerem Stehen nicht gerinnt, wird in dem Berichte von dem Zusatze begleitet, dass das Caseïn der Milch in Albumin übergehe. „Bestätigt sich diese Beobachtung, so ist sie von ausserordentlicher Wichtigkeit, denn es wird hierdurch die Schwierigkeit der Beschaffung von Albumin gehoben werden und der Preis des so kostspieligen Materials beträchtlich sinken.“ Was diese Voraussetzung — den Uebergang des Caseïns in Albumin — betrifft, so waren die bisher angestellten Versuche nicht im Stande, hierüber eine sichere Entscheidung zu geben. Wird in der That das Caseïn der Milch durch Behandeln mit Senföl in Albumin übergeführt, so muss vor Allem eine solche albuminhaltige Milch beim Kochen ohne Säurezusatz gerinnen. Das Gerinnen der senfölhaltigen Milch ist zwar bei einigen Versuchen eingetreten, in anderen unter ganz gleichen Verhältnissen ausgeführten Versuchen hat dagegen die Milch beim Erhitzen bis zum Kochen ihre ursprüngliche Dünnflüssigkeit nicht verändert. Es muss somit jene Annahme durch fernere Versuche dargethan werden.

F. Selmi[1]) führte Untersuchungen aus über die Milch. Den von Millon und Commaille als Lactoproteïn bezeichneten Milchbestandtheil hat der Verf. nicht auffinden können, als er frische gesunde Milch bei niedriger Temperatur (1—2°) und ohne Anwendung von Säuren oder Metallsalzen rasch verarbeitete. Durch Filtration lässt sich das suspendirte Caseïn abscheiden. Dasselbe ist nur ungelöst, aber nicht unlöslich, da es sich bei Wasser auflöst. Die filtrirte Milch, mit $^1/_5$ Volumen absoluten Alkohols versetzt, giebt einen Niederschlag von gelöstem Caseïn. Werden zum Filtrate noch weitere $^4/_5$ Volumen Alkohol gesetzt, so scheidet sich ein vom Caseïn sehr verschiedener als Gelactin (Galactin?) bezeichneter Eiweisskörper aus. (Ein Galactin genannter leimgebender Eiweisstoff wurde aus der Milch bereits von Morin 1854 abgeschieden.) Letzterer ist viel löslicher als die beiden Caseïne und besitzt eine stärkere alkalische Reaktion. Wird die Lösung schwach mit Milchsäure angesäuert, so fällt Alkohol dann ein sauer reagirendes Produkt, welches aber, wiederholt aus Wasser gefällt, wieder alkalische Reaktion annimmt. Nur das suspendirte Caseïn wird durch Lab coagulirt; wird aber das Serum zum Kochen erhitzt, so coagulirt auch

---

1) F. Selmi, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1463; Chem. Centralbl. 1874 p. 774.

das gelöste Caseïn nebst einem Theile des Gelactins. Die wässerige Gelactinlösung trübt sich bei 50°, scheidet aber erst bei 95—100° Flocken ab. Sonst verhält sie sich wie Eiweisslösungen. Bei 1—2° aufbewahrte Milch kann durch geringe Mengen von Lab innerhalb 4 bis 5 Tagen coagulirt werden, ohne die alkalische Reaktion zu verlieren. Einen nur durch Quecksilbersulphat fällbaren Eiweisskörper, wie ihn Millon und Commaille beschrieben, hat Verf. aus der Milch nicht erhalten können, auch nicht aus den von den Weingeistfällungen herrührenden eingedampften Mutterlaugen.

Sacc[1]) (Professor der Chemie in Neuchatel), hat zu zeigen gesucht, dass die mit den Namen „Lacto-Densimeter", „Rahmmesser" belegten Instrumente unzureichend seien, die Reinheit der Milch ausser Zweifel zu stellen, und räth, die Benutzung derselben aufzugeben. Nach seinen Versuchen muss jede gute Milch, wenn man sie mit dem gleichen Volumen Weingeist von 70° Tr. vermischt, ein Coagulum geben, welches dasselbe Volumen einnimmt, wie vorher die Milch. Sobald dieses Coagulum in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, statt entschieden an die Oberfläche derselben zu steigen, ist dies ein Beweis, dass der Milch Wasser zugesetzt war. John Horsley[2]) beschreibt eine etwas umständliche Methode der Werthermittelung der Milch.

C. E. Thiel[3]) berichtet über das Milchextract auf der Wiener Weltausstellung 1873, das von Horsford in Cambridge (U. S.) zuerst dargestellt und eingeführt wurde. Bereits 1849 fingen seine Versuche an, durch Zusatz von Rohrzucker und Eindampfen bei niedriger Temperatur aus der Milch ein haltbares Präparat, sei es eine teigartige Masse oder in Form eines Pulvers herzustellen. Mit grosser Uneigennützigkeit überliess Horsford die erhaltenen Resultate seinem damaligen Assistenten Gail Borden zur Ausbeutung. Anfangs der 50er Jahre verkaufte der letztere das inzwischen etwas vervollkommnete Verfahren einer Gesellschaft, der es bald gelang, ihrem Produkte Absatz zu verschaffen. So ist das Milchextract bereits seit etwa 20 Jahren in den Vereinigten Staaten bekannt. 1866 wurde die Chamer Fabrik gegründet, und deren Präparat durch die Empfehlung Liebig's in Europa rasch bekannt. Bei der gewässerten Milch der Städte erwarb sich dasselbe bald die Anerkennung der für die Ernährung der Kinder besorgten Mütter und fand grossen Absatz allerwärts. So consumirt z. B. Darmstadt nebst nächster Umgebung mit 40,000 bis 50,000 Einwohnern täglich 70 bis 74 Büchsen. In Folge dieses steigenden Consums entstanden in der Schweiz, in Deutschland wie in England in den letzten Jahren mehrere neue Fabriken, und in Norwegen sowie in Spanien stellt man jetzt das Milchextract dar. So erschien dasselbe auch auf der Ausstellung ziemlich zahlreich, indem ihn in der deutschen Abtheilung vier, in jener der Schweiz drei Aussteller vorführten, ausserdem wurde er von einer englischen, norwegischen

---

1) Sacc, Technologiste 1873 p. 404; Polyt. Centralbl. 1874 p. 72.
2) John Horsley, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 756 p. 224.
3) C. E. Thiel, Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. Braunschweig 1874. Bd. I p. 320.

und spanischen Firma eingesendet. Das Fabrikat der letzteren liess in der Farbe sowie in der Consistenz, in dem Geschmacke Manches zu wünschen übrig. Entweder war dessen Bereitung eine weniger sorgfältige oder es fehlten dabei die richtigen Apparate. Ueber das Etablissement in Norwegen fehlt jede Auskunft und bei drei deutschen Ausstellern musste die Jury voraussetzen, dass sie die Fabrikation nicht selbst betreiben. So blieben noch fünf Fabriken, von welchen zwei die gleiche Firma führen, nämlich:

1. Die *Anglo Swiss condensed Milk Company* zu Cham in der Schweiz.
2. Die deutsch-schweizerische Milchextract-Fabrik zu Kempten in Bayern und Vevey im Waadtlandt.
3. Die Gesellschaft Alpina zu Luxburg (Thurgau).
4. Die *English condensed Milk Company* zu London.

Die Produkte derselben wurden sämmtlich von der Jury als vorzüglich anerkannt, auch lagen meist dies bestätigende Zeugnisse bewährter Chemiker vor. Die gleiche Veranlassung wie bei dem Fleischextracte liess auch bei diesem Präparat eine vergleichende Untersuchung wünschenswerth erscheinen. P. Wagner überahm dieselbe mit gleicher Bereitwilligkeit und seine Resultate finden sich in folgender Tabelle zusammengestelllt.

	Milchextract aus			
	Cham.	Vevey und Kempten	Luxburg	London
Wasser	27,80	23,40	24,70	28,80
Trockensubstanz	72,20	76,60	75,30	71,20
Asche	2,25	2,03	2,17	2,19
Organ. Bestandtheile	69,95	74,57	73,13	69,01
Eiweissstoffe	8,00	10,00	8,51	9,00
Fett	9,26	13,83	12,45	10,00
Milch- und Rohrzucker	52,69	50,74	57,87	50,01

Nach den Angaben von P. Wagner zeigten die vier Proben bezüglich ihrer äusseren Beschaffenheit, ihres Verhaltens beim 14tägigen Stehen an der Luft keine wesentlichen Unterschiede. Ebenso ergab die mikroskopische Prüfung, die Beschaffenheit der daraus dargestellten Milch bei ihnen die gleichen Resultate. Sie enthalten ohne Ausnahme die Bestandtheile der Kuhmilch in nahezu unveränderter Form, weder ist das Caseïn unlöslich geworden, noch haben die kleinen Butterkügelchen eine Veränderung erfahren. Sonach stehen die Produkte der vier Fabriken im Wesentlichen gleich; kleine Unterschiede, durch die Verschiedenheit der Milch bedingt, werden vorhanden sein, dieselben sind aber bei dem heutigen Stande der chemischen Analyse nicht oder nur höchst schwierig nachweisbar. Von zuverlässiger Seite wurde darauf aufmerksam gemacht, dass das Caseïn in einigen Fällen nicht mehr vollständig löslich war. Dieser nachtheiligen Veränderung dürfte wohl, ausser durch Reinlichkeit, mittelst eines Zusatzes von Kaliumbicarbonat vorzubeugen sein. Ein solcher scheint um so weniger bedenklich zu sein, als die Kuhmilch sich durch einen geringeren Gehalt an Kali von der Frauenmilch unterscheidet.

Unstreitig ist das Etablissement der *Anglo Swiss condensed Milk Company* zu Cham das bedeutendste. Es arbeitet mit einem Capital von 1 Mill.

Franken, besitzt drei Fabriken in der Schweiz und errichtet eben die vierte zu Chippenham in England. Täglich werden in den drei Fabriken in der Schweiz 36,000 Liter Milch verarbeitet. Die Produktion belief sich im Jahre 1872 auf $3^1/_2$ Millionen Dosen à 1 Pfund englisch. 85 Procente derselben gehen nach England und sonstigen überseeischen Ländern und 15 Procente consumirt der Continent von Europa. So finden sich hier alle Vortheile des Grossbetriebes vereinigt, zu welchen noch ausserdem die günstige Zollgesetzgebung der Schweiz beiträgt.

Die erst kürzlich errichtete Fabrik der Alpina zu Luxburg ist ebenfalls in grösserem Maassstabe angelegt. Sie soll jährlich 1 Million Büchsen liefern können. In gleicher Weise stützt sich die 1870 gegründete *English condensed Milk Company* auf den Grossbetrieb. In ihrem Etablissement zu Aylesbury in Buckinghamshire wurden im Laufe des Jahres 1872 an jedem Wochentage zwischen 3000 und 4000 Gallonen Milch, der Ertrag von 1200 Kühen, verarbeitet und der Werth der Produktion desselben Jahres erreichte die Summe von 90,000 Pfd. St. Eine zweite Fabrik derselben Gesellschaft kam Ende 1872 zu Middlewich in Chesshire in Betrieb. Während so im Auslande dieser Industriezweig kräftig gedeiht, führt er im deutschen Reiche den Kampf ums Dasein. Die Fabrik zu Kempten, auf eine tägliche Verarbeitung von 3000 Liter Milch angelegt, verbraucht deren nur 500, indem der hochbesteuerte Zucker den Absatz im Auslande fast unmöglich macht. Mit Leichtigkeit könnte der Besitzer des ebengenannten Etablissements monatlich 300 Kisten à 48 Büchsen in London absetzen, wenn er das Pfund Zucker nicht mit 19 Kreuzern bezahlen müsste, während es seine Concurrenten in der Schweiz zu 11 Kreuzer erhalten. So ist er ferner nur im Stande, die Kiste zu 20 fl. franco Amsterdam zu liefern, während sie die Schweizer Fabriken dort zu $17^1/_2$ fl. offeriren. Im Hinblicke auf die wirthschaftliche Bedeutung der Milchextractfabrikation für viele Viehzucht treibende Gegenden Deutschlands, sowie auch im Interesse der einheimischen Rübenzuckerindustrie erscheint es deshalb geboten, bei der Ausfuhr des Milchextracts eine Rückvergütung der Rübensteuer zu gewähren, da anderenfalls an eine kräftige Entwickelung seiner Fabrikation im deutschen Reiche kaum gedacht werden kann.

A. Müntz[1]) lieferte eine Analyse der condensirten Milch der *Anglo-Swiss-Company* in Cham. Sie reagirt schwach alkalisch und hat ein spec. Gewicht von 1,318. In 100 Th. derselben fanden sich in 2 Proben

	1.	2.
Rohrzucker	38,8	29,4
Intervertirter Zucker	1,7	12,4
Milchzucker	13,3	13,9
Butter	9,5	8,5
Caseïn, Albumin und Salze	11,0	12,0
Wasser	25,7	23,8
	100,0	100,0

1) A. Müntz, Bullet. de la soc. d'encouragement 1874 Mai p. 217; Chemic. News 1874 XXX Nr. 767 p. 66.

Ad. Ott[1]) bespricht die condensirte Milch auf der Wiener Weltausstellung. In der englischen Abtheilung hatte die *Aylesbury Company*, 96 Leadenhall, London, ausgestellt. Dieselbe wurde vor 3 Jahren von einem früheren Director der Fabrik in Cham gegründet und erzeugt jetzt per Tag 12,000 bis 15,000 Büchsen à 1 Pfd. mit condensirter Milch. Nach einer Analyse im „*Lancet*" hat das Fabrikat derselben folgende Zusammensetzung:

Wasser	25,10
Butter oder Milchfett .	11,73
Caseïn	15,17
Milchzucker . . .	16,24
Rohrzucker	29,46
Asche	2,30
	100,00

Die Gesellschaft bezahlt 2 Pence per Quart frische Milch und verkauft ihr Fabrikat zu 8 Pence per Pfd. Sie bringt auch Töpfe mit condensirter Milch und Kaffee und solche mit einer Mischung von Milch und Cacao in den Handel.

Das Verfahren bei der Milchcondensation ist bekanntlich überall so ziemlich dasselbe; nur dürften in den verschiedenen Fabriken nicht ganz die nämlichen Apparate vorkommen. Während aber in Europa die condensirte Milch, so viel dem Verf. bekannt ist, in allen Etablissements mit Zucker versetzt wird, damit sie sich längere Zeit halte, wird in den Verein. Staaten von Nordamerika condensirte Milch ohne Zuckerzusatz in den Handel gebracht. Sie hält sich dann nur eine Woche bis 10 Tage lang, wird aber stark consumirt, indem jede Familie sich für eine Woche mit diesem Artikel versorgt.

Die Erfindung der Milchcondensation schreibt man meist dem bekannten Erfinder der *Meat biscuits* Gail Borden von New-York zu; sie wurde aber schon im Jahre 1847 von Martin de Lignac[2]) gemacht; dieser verkaufte sie an einen Hrn. Moore, welcher in Staffordshire und Middlesex Fabriken gründete. Im Jahre 1857 ging das Geschäft an Hrn. House über. Aber dieser dampfte, ebenso wie sein Vorgänger, die Milch direct ein, und erst Borden brachte das Vacuum in Anwendung. Die Einführung desselben für die Milchcondensation hat sich, wie bekannt, als von der höchsten Bedeutung erwiesen.

In der Schweiz hatte ausser der *Anglo-Swiss Condensed Milk Company* in Cham (Canton Zug) auch die Alpina, Gesellschaft für condensirte Milch in Luxburg (Canton Thurgau), ausgestellt. Erstere führte im Jahre 1866 den Vacuumprocess zur Eindampfung von Milch in Cham ein, gründete später die Fabriken in Gossau und Freiburg und ist gegenwärtig mit der Herstellung eines vierten Etablissements in Chippenham (England) begriffen. Der Werth der Produktion betrug im Jahre 1871 $2^1/_2$ Mill. Francs. 75 Proc. ihrer Produktion werden in England, 15 Proc. auf dem europäischen Continent consumirt, während 10 Proc. durch englische Häuser nach diversen überseeischen Plätzen exportirt werden. Die Gesellschaft verwendet in Cham allein die

1) Ad. Ott, Dingl. Journ. CCXI p. 150; Polyt. Centralbl. 1874 p. 471.
2) Jahresbericht 1855 p. 251.

Milch von 1500 bis 2000 Kühen und producirt daselbst etwa 10,000 Büchsen per Tag. Für die Wiedereinführung der Milchcondensation (nach Borden) in Europa und für die treffliche Qualität ihres Produktes wurde ihr das Ehrendiplom zuerkannt.

Die Alpina wurde 1870 gegründet und erzeugt jährlich über eine Mill. Büchsen. Sie exportirt nach England, Frankreich, Deutschland, Oesterreich, Italien und auch nach Amerika. Ihr Fabrikat wurde kürzlich von E. Kopp einer chemischen Untersuchung unterworfen, und Derselbe hat folgendes Gutachten darüber abgegeben. „Die Milch ist als eine ganz ausgezeichnete, vortrefflich dargestellte condensirte Milch befunden worden. Beim Oeffnen der zwei zugelötheten Blechbüchsen stellte sich deren Inhalt als eine weissgelbliche, durchscheinende, sehr dickflüssige, wohlriechende Masse dar, von angenehmem, zugleich sehr süssem und butterigem Geschmack. Mehrere Wochen lang der Luft ausgesetzt, hielt sie sich sehr gut, ohne Alteration oder Verderbniss zu zeigen. Sie bedeckte sich mit einer lederartigen, durchscheinenden Haut und behielt beinahe vollständig ihren ursprünglichen Geschmack; es schmeckte nur der Fettgehalt, wie von älterer Butter, ein wenig mehr vor. Mit 3 bis 4 Theilen warmem Wasser übergossen und dann tüchtig eingerührt, verdünnt die condensirte Milch sich mit Leichtigkeit zu einer weissen, milchigen Flüssigkeit, welche von gewöhnlicher guter Kuhmilch dem äusseren Ansehen nach gar nicht zu unterscheiden ist. Sie besitzt auch einen ausgezeichneten, nur etwas süsseren Milchgeschmack. Diese mit Wasser verdünnte Luxburger condensirte Milch gab nach einiger Zeit, wie es die gewöhnliche Milch thut, eine Abscheidung von schön weissem Rahm, welcher sich in dem Probecylinder zu einer ziemlich dicken Rahmschicht oben auf der Milch ansammelte. Nach einiger Zeit fand, wie bei normaler Milch, eine käseartige Gerinnung statt. Das spec. Gewicht der frisch aus den Blechbüchsen entnommenen condensirten Milch wurde bei 15 bis 17° C. zu 1,275 bis 1,271 gefunden, d. h. 1 Liter solcher condensirter Milch wiegt 1275 bis 1271 Grm. Dieselbe condensirte Milch, auf dem Wasserbad einige Stunden lang erwärmt (in einem beinahe verschlossenen Glaskolben, um Verdunstung zu verhüten), zeigte in Folge der Ausdehnung durch die Wärme nur noch das spec. Gewicht von 1,235, dabei nahm sie eine bräunliche Färbung an. Dieser Versuch beweist, dass die condensirte Milch regelrecht im Vacuum, d. h. bei sehr niedriger Temperatur, concentrirt worden war, weil dieselbe keine Spur dieser bräunlichen Färbung zeigt. Die Analyse der mir übersandten Proben ergab folgendes Verhältniss der Hauptbestandtheile der Milch:

Mittel von drei Analysen:

Wasser (durch sehr scharfes Trocknen bei 115° C. bestimmt)	29,09
Butter oder Milchfett	15,01
Milch-Caseïn und Milch-Albumin	12,46
Milchzucker	15,12
Rohrzucker	26,30
Lösliche Salze	1,44
Unlösliche Salze (phosphorsaurer Kalk)	0,50
Total	99,92

Die Analyse bewies, dass die charakteristischen Bestandtheile der Milch in dieser concentrirten Milch in reichlicher Quantität und der Qualität nach in völlig unverändertem Zustande zugegen sind. Das Fabrikat kann also auch eine ausgezeichnete, allen Anforderungen entsprechende concentrirte Milch angesehen werden."

Die deutsch-schweizerische Milchextract-Fabrik in Kempten und Vevey, welche sowohl in der schweizerischen als in der deutschen Abtheilung der Agriculturhalle exponirt hatte, wurde 1868 errichtet. 1872 wurden in Kempten allein 200,000 Liter Milch condensirt. Hauptabsatz in Deutschland. G. Gfall in Innsbruck hatte nach einem neueren Verfahren dargestellte Milch ausgestellt, welche eben so gut war, wie die anderen Sorten. Derselbe erwärmt die Milch in einem Kessel auf 65 bis 70° C., pumpt die erwärmte Milch durch Röhren, an deren Mündungen perforirte Rosen, ähnlich denen von Giesskannen, angebracht sind, in die Höhe und lässt sie dann in Strahlen in den Kessel zurückfallen. Diese Procedur wird so lange wiederholt, bis die gewünschte Consistenz erreicht ist.

A. Schischkoff[1]) berichtet über einige Versuche, die Emulgirung der Butter betreffend. Indem Verf. die Butter mit erwärmter Milch längere Zeit schüttelte, erhielt er eine Flüssigkeit, die das Aussehen und die Eigenschaften der frischen Milch besass und beim Stehen eine Schicht von Sahne bildete. Diese Schicht giebt nach der nöthigen Behandlung Butter, die sich von Schmantbutter nicht unterscheiden lässt. Unter dem Mikroskope betrachtet, erscheint sowohl die natürliche, als auch die künstliche Schmantbutter bestehend aus einer Anzahl kleiner Milchkügelchen, die sich durch das mechanische Bearbeiten der Sahne genähert haben. Die Zwischenräume sind durch eine Lösung von Caseïn, Milchzucker und Salzen ausgefüllt. Die Weichheit der Schmantbutter für den Geschmack, der Glanz, die Elasticität und andere Eigenschaften derselben finden ihre Erklärung in einer gleichmässigen Struktur derselben. Ferner weist Verf. darauf hin, dass die Milchkügelchen in der frischen Milch längere Zeit hindurch den flüssigen Zustand beibehalten, sogar bei verhältnissmässiger niedriger Temperatur. Das Schlagen der Milch, niedrige Temperatur und saure Reaktion bewirken das Festwerden derselben.

Fette Oele.

Wiesner[2]) berichtet über Bankulöl. Ein bis jetzt von der europäischen Industrie unbeachtet gebliebener Rohstoff ist die Bankulnuss von *Aleurites triloba*, welche von Martinique, Guadeloupe, Neucaledonien, Tahiti, Guyana, Réunion in sehr grossen Massen in den Handel gestellt werden könnte. Es ist nicht nur die Billigkeit des ölreichen Rohstoffes, sondern die Qualität des aus dieser Nuss gewinnbaren Oeles, welche dieselbe zur Ein-

1) A. Schischkoff, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 486.
2) Wiesner, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 308.

führung in unsere Oelfabriken empfiehlt. Das Oel wovon die Samen 50 bis 60 Proc. enthalten, kommt ab und zu als *huile de bancoul* oder *Kekune oil* in den europäischen Handel; eine ständige Waare bildet es jedoch nicht. Es gehört in die Kategorie der trocknenden Oele, an welchen wir keinen Ueberfluss besitzen. Nach Angaben des Katalogs der französischen Colonien über ihre Ausstellung in Wien wäre das Bankulöl zur Bereitung von Oelfarben in ausgezeichneter Weise geeignet. Aber auch, wenn dies nicht zutreffen sollte, wenn es nur zur Erzeugung von Druckerschwärze tauglich wäre, zu dessen Fabrikation man gegenwärtig fast ganz auf das Leinöl angewiesen ist, so würde die Einführung dieses Fettstoffes unter der gewiss zutreffenden Voraussetzung eines niederen Preises als ein Vortheil anzusehen sein.

Tabak.

O. Krause[1]) (in Annaberg) wies die Gegenwart von Kohlenoxyd im Tabakrauche nach. Seine Versuche gaben folgende Resultate:

Material	Fabrikpreis pro mille	Art des Rauchens	Gehalt des Rauches in 100 Volumen	
			CO_2	CO
	Mark		Volumen	Volumen
Cigarre	25	Aspirator	12,8	8,4
"	36	"	10,5	13,8
"	48	Mund	13,7	8,7
"	54	Aspirator	11,9	9,7
"	78	"	11,4	10,0
"	108	Mund	16,0	10,0
"	138	Aspirator	12,4	9,0
"	210	"	9,4	9,0
Pfeife, locker gestopft		Mund	14,7	5,2
Pfeife, fest gestopft		"	9,2	9,2
	Im Durchschnitt		12,2	9,3

Der Tabakrauch enthält demnach constant eine beträchtliche Menge Kohlenoxydgas. Da der Raucher niemals allen Rauch ausstösst, sondern einen Theil desselben in die Lunge aufnimmt, so ist eine Kohlenoxydvergiftung nicht zu vermeiden. Je ungeschickter der Raucher ist, um so rascher werden sich die Wirkungen des Kohlenoxydes fühlbar machen; daher die üblen Folgen der ersten Rauchstudien, deren Wirkungen man gewöhnlich allein dem Nicotin zuschreibt.

1) O. Krause, Dingl. Journ. CCXIII p. 495; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1503.

Technologie des Wassers.

a) Anwendung und Reinigung des Wassers.

Edward Frankland[1]) (in London) verfasste für den A. W. Hofmann'schen Bericht über die chemischen Produkte auf der Wiener Weltausstellung von 1873 das Referat über Trinkwasser (Verbesserungen in der Methode der Analyse, Reinheit des Wassers aus Quellen verschiedenen Ursprungs, Reinigen des Wassers). Bischof[2]) (in Glasgow) räth (in Bezug auf ein früheres Patent)[3]) an, das durch Eisenschwamm filtrirte Wasser dann eine Schicht Marmorpulver passiren zu lassen, wodurch das als Ferrocarbonat in Lösung gegangene Eisen zurückgehalten werde. H. Kämmerer[4]) gab eine gedrängte Anleitung zur qualitativen Wasseruntersuchung. Ueber die Bestimmung der Salpetersäure mit Indigo (namentlich im Wasser) stellte Ferd. Fischer[5]) (in Hannover) Versuche an; eben so auch über die der salpetrigen Säure[6]).

Die Einwirkung des Wassers auf Blei (resp. Bleiröhren) ist eben so wie die Fermentfrage seit Jahren ein „stehender Artikel“ in der Pariser *Académie des sciences.* Im Jahre 1874 haben sich darüber geäussert Fordos[7]), Dumas[8]), Bobierre[9]), H. Marais[10]) und J. Pierre[11]).

Die Wirkung des Wassers auf Blei bespricht auch Balard[12]). Das Blei wird bekanntlich von lufthaltigem Wasser angegriffen, und doch kann man, wie eine Erfahrung von mehr als 2000 Jahren gezeigt hat, natürliches Wasser, welches durch bleierne Röhren geleitet worden ist, ohne Nachtheil für die Gesundheit trinken. Die Ursache hiervon besteht, wie man gefunden hat, darin, dass die Gegenwart von sehr geringen Mengen gewisser Salze im Wasser die Verunreinigung desselben durch Blei verhindert. Der Verf. hat nun die Wirkungsweise dieser Salze zu ermitteln gesucht. Die

---

1) Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873; Braunschweig 1875 Bd. III. Abtheil. I. p. 47.

2) Bischof, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1464.

3) Jahresbericht 1871 p. 692.

4) H. Kämmerer, Industrie- und Gewerbebl. 1874 p. 172; Polyt. Notizbl. 1874 p. 65; Chem. Centralbl. 1874 p. 185, 235.

5) Ferd. Fischer, Dingl. Journ. CCXIII p. 423.

6) Dingl. Journ. CCXII p. 404.

7) Fordos, Compt. rend. LXXVII p. 1099; LXXVIII p. 1109; Bullet. de la soc. chim. 1874 XX Nr. 10 p. 484; XXI Nr. 11 p. 439; Americ. Chemist 1874 IV Nr. 9 p. 334; Polyt. Centralbl. 1874 p. 730; Chem. Centralbl. 1874 p 133 und 309.

8) Dumas, Compt. rend. LXXVII p. 1054; Chem. Centralbl. 1874 p. 134.

9) Bobierre, Compt. rend. LXXVII p. 1054; LXXVIII p. 317; Chem. Centralbl. 1874 p. 134, 212.

10) H. Marais, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 6 p. 265.

11) J. Pierre, Compt. rend. LXXVIII p. 1265.

12) Balard, Compt. rend. LXXVIII p. 392; Bullet. de la soc. d'encouragement 1874 Sept. p. 461; Polyt. Centralbl. 1874 p. 378.

perlmutterglänzende weisse Materie, welche sich in grosser Menge bildet, wenn man lufthaltiges destillirtes Wasser mit Blei in Berührung bringt, ist nichts Anderes als ganz reines Bleiweiss, welches, wie der Verf. wiederholt constatirt hat, auf 4 Aeq. Bleioxyd 3 Aeq. Kohlensäure und 1 Aeq. Wasser enthält. Dasselbe ist ausserordentlich fein zertheilt, und der Verf. hat solches Bleiweiss, mit den Augen nicht wahrnehmbar, in einer Flüssigkeit gefunden, welche vollkommen filtrirt zu sein schien. Um das Blei im Wasser nachzuweisen, setzt man gewöhnlich dem letzteren direct Schwefelwasserstoffwasser zu; dieses Verfahren ist aber nicht zweckmässig. Die in dem Wasser suspendirten Bleiweisstheilchen färben sich dabei wohl an ihrer Oberfläche, aber diese Färbung ist weit davon entfernt, der wirklichen Masse der vorhandenen Bleiverbindung proportional zu sein. Wenn man dagegen dem Wasser zuvor einige Tropfen einer Lösung von weinsaurem Ammoniak — welches Salz die unlöslichen Bleiverbindungen (Oxydhydrat, Sulfat, Carbonat, Phosphat etc.) auflöst, besonders in der Wärme — zugesetzt und dasselbe dann zum Kochen erhitzt hat, so giebt der Schwefelwasserstoff, indem er nun die ganze Menge des Bleies niederschlägt, eine Färbung, welche nicht zu verkennen ist. Die Färbung wird um so schwächer, durch je mehr Papierblätter man das Wasser filtrirt, was wohl andeutet, dass die Bleiverbindung blos in demselben suspendirt ist; aber selbst Wasser, welches durch sieben über einander gelegte Papierblätter filtrirt war, enthielt noch Spuren von Blei, die mittelst dieser sehr empfindlichen Probe zu erkennen waren. Durch diese Probe konnte der Verf. constatiren, dass die Mengenverhältnisse von gesättigter Gypslösung und destillirtem Wasser, welche andere Chemiker als Grenze, bei welcher das Blei nicht mehr angegriffen wird, bezeichnet haben, sehr erheblich überschritten werden, d. h. dass das Blei auch über diese Grenze hinaus noch angegriffen wird. Es ist nicht richtig, dass destillirtes Wasser, welches mit 4 bis 5 Proc. gesättigter Gypslösung versetzt ist, nicht mehr auf das Blei wirkt; dieses Metall wird vielmehr selbst von der gar nicht verdünnten gesättigten Gypslösung angegriffen. Prüft man dieses mit Gyps beladene Wasser, nachdem eine Bleiplatte 24 Stunden lang in dasselbe eingetaucht gewesen ist, einfach mit Schwefelwasserstoff auf einen Bleigehalt, so giebt es allerdings keine Reaktion; bewegt man es aber heftig, so dass etwaige der Bleiplatte anhängende Theile einer entstandenen Bleiverbindung sich von derselben ablösen, oder ein auf dem Boden des Gefässes entstandener, seiner geringen Menge wegen nicht wahrnehmbarer Niederschlag in Suspension gebracht wird, und prüft man es dann in der oben angegebenen Weise auf Blei, so zeigt es ganz deutlich die Gegenwart dieses Metalles an. Dieser Versuch, welcher dieselben Resultate giebt, wenn man ihn mit Wasser wiederholt, welches die anderen Lösungen, die, wie der schwefelsaure Kalk, das Blei gegen das Angegriffenwerden zu schützen scheinen, enthält, beweist Zweierlei: dass das Blei in diesen verschiedenen Fällen angegriffen wird, und dass das dabei gebildete Produkt fest an der Oberfläche des Metalles haften bleibt. Diese Oberfläche ist auch, selbst wenn man mit solchen Wässern operirt, welche am meisten schützend zu wirken scheinen, weit davon entfernt, einen solchen Glanz zu zeigen, wie frisch gegossenes Blei.

Es handelte sich nun darum, zu zeigen, dass dieses Ansehen von einer unlöslichen Bleiverbindung herrührt. Zu diesem Zwecke nahm der Verf. gleich grosse Streifen von Blei, welches seinen vollen Metallglanz hatte, und von Blei, welches in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kalk angelaufen war, brachte jeden Streifen in destillirtes Wasser, welches mit einigen Tropfen einer Lösung von weinsaurem Ammoniak versetzt war, und erhitzte beide Flüssigkeiten zum Kochen. Es stellte sich heraus, dass sie beide Blei enthielten; bei der Flüssigkeit, welche auf den in Gypslösung angelaufenen Bleistreifen gewirkt hatte, war der Bleigehalt jedoch viel grösser, als bei der anderen. Der Verf. wiederholte darauf den Versuch, indem er das Erhitzen unterliess, also in der Kälte operirte; das Blei mit blanker Oberfläche wurde nun von dem mit weinsaurem Ammoniak versetzten Wasser weniger, als zuvor, aber immer noch sehr merklich angegriffen. Als der Verf. dann aber bei einer nochmaligen Wiederholung des Versuches mit einer Flüssigkeit operirte, aus welcher durch Kochen die Luft ausgetrieben war, fand er in demjenigen Theile derselben, welcher mit frisch gegossenem Blei in Berührung gewesen war, kein Blei aufgelöst, offenbar weil in der Flüssigkeit kein Sauerstoff zur Oxydation von Blei vorhanden gewesen war; der andere Theil dagegen, welcher unter denselben Umständen auf Blei, das in der Lösung von schwefelsaurem Kalk angelaufen war, gewirkt hatte, enthielt eine erhebliche Menge Blei, weil das weinsaure Ammoniak hier eine schon vorhandene Bleiverbindung angetroffen hatte, welche es blos aufzulösen brauchte. Als der Verf. die Flüssigkeit, welche beim Kochen mit frisch gegossenem Blei nichts von demselben aufgelöst hatte, in Berührung mit demselben erkalten liess, enthielt sie schon nach einigen Minuten etwas Blei aufgelöst, indem nun der Sauerstoff der hinzu tretenden Luft unter dem Einfluss des weinsauren Ammoniaks, welches Bleioxyd aufzunehmen strebte, rasch eine Oxydation von Blei bewirkte. Aehnliche Versuche, angestellt mit Bleistreifen, die in destillirtem Wasser, welches schwefelsaure Thonerde, schwefelsaure Magnesia [1]), zweifach-kohlensauren Kalk, kohlensaures oder zweifach-kohlensaures Natron enthielt, verweilt hatten, gaben gleiche Resultate. In allen diesen Fällen wurde der Bleistreifen, welcher angelaufen war, durch die Behandlung mit dem mit weinsaurem Ammoniak versetzten Wasser an seiner Oberfläche sehr merklich gereinigt, ohne jedoch den Glanz eines frisch gegossenen Streifens anzunehmen. Das Blei oxydirt sich also in Berührung mit lufthaltigem Wasser, und wenn dieses ein Salz enthält, mit welchem das Bleioxyd eine unlösliche Verbindung bilden kann, so entsteht diese Verbindung, und indem dieselbe das Metall

1) Das schwefelsaure Natron scheint nicht dieselbe Wirksamkeit in Bezug auf die Verhinderung einer weiter gehenden Oxydation des Bleies zu besitzen, wie die Sulfate der Erden; der Ueberzug, welcher sich bei Anwendung desselben auf dem Blei bildet, ist nämlich weniger cohärent und löst sich leichter von demselben ab. Die Chlorverbindungen zeigen ein entgegengesetztes Verhalten; während Wasser, welches Chlornatrium enthält, das Blei nur in so weit angreift, dass auf demselben ein zusammenhängender, sich nur sehr schwer ablösender Ueberzug entsteht, bedingen Chlorcalcium, Chlormagnesium und Chlorbarium, dem Wasser zugesetzt, die Bildung von Niederschlägen in der Flüssigkeit.

wie eine fest anhaftende Patine überzieht, verhindert sie das fernere Angegriffenwerden desselben, ebenso wie der auf Zink entstehende Ueberzug von Suboxyd dieses Metall vor einer weiteren Oxydation schützt. Das Wasser braucht also nur schwefelsauren oder kohlensauren Kalk zu enthalten, damit die Anwendung bleierner Gefässe für dasselbe ganz unschädlich sei. Wenn übrigens das Wasser nur im mindesten incrustirend wirkt, so wird es in Wirklichkeit auf einer Fläche von kohlensaurem Kalk fliessen. Ist das Wasser aber rein, oder enthält es Salze, deren Säure nicht eine unlösliche Verbindung mit dem Bleioxyd bilden kann, wie salpetersaure, essigsaure, ameisensaure etc. Salze, so ist die Wirkung energisch. Sie scheint durch die Gegenwart der beiden letztgenannten Salze sogar verstärkt zu werden, vielleicht selbst durch die Gegenwart von salpetersaurem Kali. Boussingault hat dem Verf. versichert, dass Drainwasser, welches reich an salpetersauren Salzen und durch bleierne Röhren geflossen war, Vergiftungen mit tödtlichem Ausgange veranlasst habe. Man muss also, wenn man eine bleierne Wasserleitung anlegen will, sich zuvor davon versichern, dass das Wasser, für welches dieselbe bestimmt ist, in hinreichender Menge Kalksalze (Sulfat, Carbonat) enthält, damit die Auflösung von Blei verhütet werde.

Besnou [1]) bespricht ebenfalls die Einwirkung verschiedener Wässer auf Blei und auf Zinn. Mayençon und Bergeret [2]) stellten Versuche an über den Nachweis eines Bleigehaltes im Wasser. B. Salbach [3]) empfiehlt die Zinnröhren mit Bleimantel für Wasserleitungen. Willm [4]) bespricht die Anwendung geschwefelter Bleiröhren zu Wasserleitungen. Seine Versuche hat er mit Bleiröhren angestellt, die nach dem Verfahren von Heinr. Schwarz [5]) inwendig durch Behandlung mit einer Lösung von Schwefelnatrium mit einer Schicht von Schwefelblei überzogen worden waren. Dieselben wurden gleichzeitig mit nicht geschwefelten Röhren der Einwirkung des Regenwassers, Schneewassers, destillirten Wassers und des in der Stadt (Paris) vertheilten Wassers ausgesetzt. Das durch die nicht geschwefelten Röhren gelaufene Wasser erwies sich schon am nächsten, resp. an einem der nächsten Tage bleihaltig, wogegen die geschwefelten Röhren an keines der genannten Wässer innerhalb 8 Monaten und bei Gegenwart von Luft eine Spur von Blei abgegeben hatten. Verf. betrachtet daher eine Schicht Schwefelblei als ein kräftiges Schutzmittel des Bleies gegen den Angriff verschiedener Wässer.

Das de Haën'sche Verfahren zur Beseitigung von Kessel-

---

1) Besnou, Compt. rend. LXXVIII p. 322; Polyt. Centralbl. 1874 p. 535.
2) Mayençon und Bergeret, Compt. rend. LXXVIII p. 484; Chemic. News 1874 XXIX Nr. 750 p. 164; Chem. Centralbl. 1874 p. 235.
3) B. Salbach, Journ. für Gasbeleuchtung 1874 p. 141; Polyt. Centralbl. 1874 p. 579.
4) Willm, Bull. de la soc. chim. 1874 XX p. 529; Polyt. Centralbl. 1874 p. 535; Chem. Centralbl. 1874 p. 228.
5) Jahresbericht 1862 p. 540; 1863 p. 574.

stein[1]) hat R. Weinlig[2]) (Oberingenieur des Magdeburger Vereins für Dampfkesselbetrieb) in verschiedenen Fabriken und Etablissements mit zusammen 98 Kesseln eingeführt, und kann er mit wenigen Ausnahmen nur ein durchaus günstiges Resultat constatiren. Traf dasselbe nicht zu, so war die Schuld nicht dem Verfahren selbst, sondern einzig und allein der technischen Ausführung zuzuschreiben. Der Hauptfehler wurde immer in dem all zu grossen Zusatz an Kalk gefunden. Man hat sich durch die bei einem solchen Ueberschuss leicht eintretende Klärung verleiten lassen, nicht vorsichtig genug zu sein, und nicht bedacht, dass überschüssig gelöster Kalk ebenfalls Kesselstein bildet. Als Hauptregeln sind folgende zu berücksichtigen: 1) Ein kleiner Ueberschuss an Chlorbarium muss vorhanden sein. 2) Der Kalkzusatz darf niemals so gross sein, dass rothes Lackmuspapier sofort blau wird, die Bläuung muss vielmehr erst nach einigen Secunden schwach hervortreten. Um den Zusatz an Chlorbarium festzustellen, ist es nothwendig, das Speisewasser einer Analyse zu unterwerfen. Der Zusatz von Kalk wird nur durch Lackmuspapier geregelt; bei Anwendung desselben gehe man vorsichtig um, da ein säurehaltiges Papier den Kalküberschuss nicht richtig anzeigt. Dasselbe Verfahren hat auch Dehn[3]), wie er im Braunschweigischen Verein für Rübenzuckerindustrie mitttheilte, als ganz ausserordentlich erfolgreich gefunden. Er lässt in das *heisse* Speisewasser eine verdünnte Chlorbariumlösung gleichzeitig mit sehr dünner Kalkmilch oder gesättigtem Kalkwasser einfliessen und führt das Speisewasser selbst durch eine Anzahl Reservoirs durch und zwar continuirlich. Die Kosten sind verhältnissmässig sehr gering. Der Verbrauch an Chlorbarium beträgt bei diesen günstigen Resultaten für die ganze Campagne vielleicht 40 bis 50 Ctr. Die Kessel werden vollständig rein befunden; von Kesselsteinansatz ist keine Rede mehr. Ganz schlammfreies Wasser ist freilich nicht zu bekommen, aber gegen früher ist die Schlammabsonderung auf ein Minimum reducirt. Statt 5 Wochen kann 8 bis 10 Wochen gearbeitet werden, ohne zu reinigen. Der Schlamm, der sich absetzt, besteht zum grössten Theile aus kohlensaurem Kalk und kleinen Mengen schwefelsaurem Baryt, bleibt im Kessel aufgeschwemmt und brennt nie fest. Das Verfahren ist nach Dehn's Ansicht unbedingt zu empfehlen, doch seien die von ihm erhaltenen günstigen Resultate besonders durch die Verwendung heissen Speisewassers erzielt. Aus kaltem Wasser setze sich schwefelsaurer Baryt sehr langsam ab, aus Wasser von 60 bis 70° jedoch überraschend schnell. Das Abscheiden des kohlensauren Kalks in heissem Wasser begünstige die Ablagerung des schwefelsauren Baryt. Wenn das Wasser auf eine Länge von 3 Meter durch 8 Bassins durchgegangen ist, so sei es ganz klar und nur bei sehr schnellem Durchfliessen bleibe noch etwas Trübung zurück. — Bodenbender stimmte der Ansicht Dehn's zu und hob als besonderes Verdienst des de Haën den Zusatz von Kalk neben

---

1) Jahresbericht 1873 p. 722.

2) R Weinlig, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 488.

3) Dehn, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 55; Polyt. Centralbl. 1874 p. 329; Hess. Gewerbebl. 1874 p. 168.

Chlorbarium hervor. Dadurch gelinge es erst, den entstandenen schwefelsauren Baryt durch den einhüllenden flockigen kohlensauren Kalk niederzuschlagen; man habe wirklich eine so schöne Reinigung des Wassers, wie man sie sich nicht besser denken könne; ohne den Kalk sei es nicht möglich, das Wasser zu reinigen und de Haën's Verfahren sei die einzig rationelle Methode, den aus Gyps entstehenden Kesselstein zu entfernen. Ueber das nämliche Verfahren bemerkte Ad. Frank[1]), dass dasselbe im grossen Maassstabe in den vereinigten Fabriken zu Leopoldshall angewendet werde, wo man in hohem Grad gypshaltige Speisewasser habe, und habe sich dasselbe in der Praxis gut bewährt. Die Klärung, die durch den Zusatz von Chlorbarium und Kalk entsteht, ist, wie Ad. Frank hervorhob, nicht blos eine chemische, sondern auch eine mechanische. Das de Haën'sche Verfahren wirke ähnlich wie die Saturation in den Zuckerfabriken, es werden eine Masse organischer Substanzen mit niedergerissen, und im Frühjahr und Herbst, wo das Wasser schmutzig ist, ist das von ganz bedeutendem Werthe, da die organischen Stoffe nachtheilig auf das Eisen einwirken. Als beste Probe von der Vorzüglichkeit des de Haën'schen Verfahrens bezeichnete Ad. Frank, dass die Kessel, welche noch nicht ganz sauber waren, als das de Haën'sche Verfahren eingeführt wurde, namentlich an den Nieten und Stössen starke Ablagerungen von Kesselstein hatten, vollständig blank und rein wurden, nachdem sie mit geklärtem Wasser in Gang gesetzt waren; das Wasser ist also so rein, dass es noch Gyps auflösen kann. Sonst mussten die Kessel alle 6 Wochen geklopft werden, jetzt sind einzelne 15 Wochen lang gegangen und dann aufgemacht worden; sie sind dann blos unten mit dem Besen etwas ausgekehrt und sofort wieder in Gang gesetzt worden, da sie ganz rein waren. Bei Kesseln von ca. 800 Quadratfuss Heizfläche stellen sich bei dem jetzigen Preis des Chlorbariums, der freilich höher ist als er zu sein braucht, die Kosten auf etwa 1 Thlr pro Tag. Zur Beurtheilung des Gesammtnutzeffects der Klärung fehlen allerdings noch die genauen Anhaltspunkte, doch dürfte allein die Ersparniss an Kohlen eine wesentlich grössere sein als die ganze Ausgabe für Klärmittel etc. Weiter ist zu berücksichtigen, dass das Kesselklopfen jährlich ca. 100 Thlr. pro Kessel kostet, und ausserdem ist die Schonung der Kessel von ganz bedeutendem Werth. Also selbst bei den jetzigen Preisen verdient das Verfahren bei stark gypshaltigem Wasser entschieden Anwendung.

Ueber die Anwendung des Glycerins[2]) zur Verhütung der Kesselsteinbildung von Asselin[3]) sind weitere Notizen erschienen. Mohr[4]) theilte im Mannheimer Ingenieur-Bezirksverein mit, dass bei Anwendung von Glycerin in einem Kessel der Mannheimer Maschinenfabrik statt Kesselstein, wie früher, eine Menge von feinem Pulver sich gebildet

1) A. Frank, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 325.

2) Jahresbericht 1873 p. 735.

3) Asselin, Les Mondes 1874 Nr. 9 Février 26; Chemic. News 1874 XXIX Nr. 753 p. 197.

4) Mohr, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure XVIII p. 576; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1493.

habe, welches sich bequem aus dem Kessel entfernen lasse; der alte Kesselstein löse sich auch leicht los, und er gebrauche für seinen Kessel von 15 Quadratmeter Heizfläche 20 Pfd. Glycerin alle 14 Tage. Dagegen machte Lehzen geltend, dass Glycerin bei stark gypshaltigem Wasser kein günstiges Resultat hervorbringe, sondern nur bei Speisewasser, welches kohlensauren Kalk enthalte, worauf Elsaesser bemerkte, dass das Glycerin wesentlich zur Auflösung von altem Kesselstein mitwirke, und dass aus diesem Grunde die Anwendung desselben empfehlenswerth sei.

Als Schutzmittel gegen Kesselstein ist auf den oberschlesischen Galmeigruben ein chemisches Präparat mehrfach mit gutem Erfolg eingeführt worden, welches unter dem Namen „Kesselsteincomposition" von J. Praeger[1]) in Leipzig geliefert wird (und wohl identisch ist mit der[2]) erwähnten Hewitt'schen Patentcomposition; die Red.). Die feste, leimige Masse von rothbrauner Farbe wird in Quantitäten von 15 bis 30 Pfd., je nach der Grösse des Kessels, auf einmal durch das Mannloch des Hauptkessels eingebracht und verhindert etwa während 6 Wochen den Ansatz von festem Kesselstein. Nach einer qualitativen Untersuchung ist das Mittel eine gerbsaure Leimsubstanz und wird hergestellt, indem man leimgebende Abfälle der Gerbereien mit Wasser kocht und die erhaltene dünne und unreine Leimlösung in eine kochende, Gerbsäure enthaltende Flüssigkeit einträgt. Der gerbsaure Leim scheidet sich dann in braunrothen Flocken aus, welche sich bei weiterm Kochen verdichten und endlich am Boden eine zusammenhängende Masse bilden, welche in der Wärme weich und elastisch, in der Kälte hart und brüchig wird. Eine aus gewöhnlichem Leim mit einer Abkochung von Eichenrinde erzeugte Probe der Substanz zeigte sich im Wasser fast gar nicht löslich, beim Kochen aber wurden die Gefässwände mit der erweichenden Masse fast ganz überzogen, ein Umstand, welchem sie ihre Wirksamkeit zur Verhinderung der krystallinischen Ablagerung von Kesselstein verdankt. Das Praeger'sche Mittel kostet 10 Thlr. pro Ctr. loco Leipzig und wird nach den bisherigen Erfahrungen sehr empfohlen. Ein Mittel gegen Kesselstein, welches von A. Mahron in Berlin geliefert wird und welches nicht nur die Bildung von Kesselstein verhütet, sondern auch gebildeten Kesselstein auflösen soll, besteht nach der Untersuchung von v. Scheelhass in München aus 66 Proc. Chlorbarium, 14 Proc. Chlorammonium, 7 Proc. Eisenocker und 12 Proc. Wasser. G. Feichtinger[3]) bemerkte über die Wirkung dieser Bestandtheile Folgendes: Das Chlorbarium ist bestimmt, den Gyps zu zersetzen, während das Chlorammonium sich mit kohlensaurem Kalk in Chlorcalcium und kohlensaures Ammoniak umsetzen soll. Der Eisenocker ist nur zum Maskiren der anderen Hauptbestandtheile beigemengt. Was die Eigenschaft des besprochenen Mittels betrifft, bereits gebildeten Kesselstein wieder aufzulösen, so muss dies als vollkommen illusorisch bezeichnet werden, da es

---

1) J. Praeger, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 506.
2) Jahresbericht 1866 p. 515.
3) G. Feichtinger, Industrie- und Gewerbebl. 1874 p. 172; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 215.

eine allbekannte Thatsache ist, dass der abgeschiedene kohlensaure und schwefelsaure Kalk hartnäckig der Einwirkung des Salmiaks widersteht. Ferner entwickelt sich bei Anwendung von Salmiak kohlensaures Ammoniak, welches nachtheilig auf alle Messing- und Broncetheile der Apparate wirkt. Der Preis des Mittels (1 Pfd. zu 10 Sgr.) ist ungefähr das Doppelte des dazu verwendeten Chlorbarium und Salmiak. Ueberdies ist ein derartiges Gemisch für den angedeuteten Zweck nicht neu; vor mehreren Jahren kam von Ed. Fiermann[1]) in Berlin eine Mischung von Chlorbarium, Salmiak und Melasse in den Handel unter dem Namen Hallogenin. Die Anwendung desselben hat sich jedoch durchaus nicht als vortheilhaft gezeigt, da durch den Salmiak die Metalltheile sehr stark angegriffen werden und die Bildung von Kesselstein auch nicht vollkommen vermieden wird.

Als Mittel gegen Kesselstein liess sich Mortelette[2]) (in Frankreich) ein Brevet geben auf eine Mischung, bestehend aus Sägemehl, Soda, verkohltem Tannenholz, Roggenmehl und Thon. Longley[3]) empfiehlt gegen den Kesselstein zeitweiliges Injiciren von einer Mischung von Rohholzessig und Kohlentheer (was nur wirksam sein kann, wenn der Kesselstein aus Carbonaten besteht. d. Red.). Als ein Beispiel, wie weit sich die Erfindungsmanie verirren kann, sei angeführt, dass sich W. H. Morgan[4]) eine Flüssigkeit zur Verhütung der Kesselsteinbildung patentiren liess, die zusammengesetzt ist aus Natriumhydrosulfit, Cochenille und Verbenaöl.

K. Birnbaum[5]) lieferte Beiträge zur Kenntniss fetthaltigen Kesselspeisewassers[6]). Es ist eine bekannte Thatsache, dass ein Fettgehalt des Kesselspeisewassers die Bildung eines vom Wasser nicht benetzbaren Kesselsteines veranlasst und dies zur Zerstörung des Kessels in der Weise führen kann, dass unter der Kesselsteinschicht die Wandung des Kessels stärker erhitzt wird als an anderen Stellen und dadurch ein Reissen der Kesselwandung bewirkt wird. Ueber einen solchen Fall hat nun der Verf. nähere Untersuchungen angestellt, über die im Nachstehenden referirt wird. Der fragliche Kessel war in ca. 2 Monaten nach der Inbetriebsetzung undicht geworden und zwar höchst wahrscheinlich dadurch, dass durch Ablagerung von Kesselstein auf dem Boden des Kessels die Wandung an der über der Feuerbrücke liegenden Stelle vor Benetzung mit Wasser geschützt, durch die Stichflamme stark erhitzt und dann durch den Dampfdruck ausgebaucht wurde; kehrte unter diesen Verhältnissen der Kessel beim Erkalten in seine Ruhelage zurück, so suchte das Blech die vorher entstandenen Beulen zu ebnen und dabei wurde eine Kraft entwickelt, welche hinreichte, die Nietlöcher auszureissen.

---

1) Jahresbericht 1871 p. 691.
2) Mortelette, Bullet. de la soc. chim. XXI Nr. p. 142.
3) Longley, Dingl. Journ. CCXIV p. 170.
4) W. H. Morgan, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 309.
5) K. Birnbaum, Dingl. Journ. CCXIII p. 468; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1420; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 434.
6) Jahresbericht 1858 p. 224, 226; 1866 p. 516; 1868 p. 598.

Im Kessel fand sich ausser einer in Papierdicke auf der ganzen wasserbefeuchteten Fläche abgelagerten Decke gewöhnlichen Kesselsteines eine 2 bis 3 Millim. dicke Schicht eines pulverigen Körpers auf der vordern gegen die Feuerung etwas geneigten Hälfte des Kesselbodens vor. Dieses Pulver zeigte sich von Wasser sehr schwer benetzbar. Die Untersuchung ergab nun, dass in dem Kesselstein eine in Wasser nicht lösliche Seife enthalten war, und zwar waren wenigstens 6 Proc. Fettsäure in Form einer unlöslichen Seife vorhanden. Diese Fettsäure musste natürlich eine gewisse Quantität Kalk oder Magnesia neutralisirt haben; um dieselbe zu bestimmen, wurde eine quantitative Analyse des Kesselsteines durchgeführt. Dabei wurde gefunden:

In Salzsäure Unlösliches (Thon, Sand)	16,83 Proc.
Eisenoxyd	10,68 „
Kalk	29,28 „
Magnesia	9,01 „
Kohlensäure	21,78 „
Organisches	9,47 „
Wasser	2,77 „
	99,82 Proc.

Ausserdem waren noch quantitativ nicht zu bestimmende Mengen von Schwefelsäure vorhanden. Denkt man sich sämmtliche Kohlensäure an Kalk gebunden, so sind dazu nöthig 27,72 Proc. Kalk, so dass noch 1,56 Proc. Kalk und 9,01 Proc. Magnesia zur Neutralisation der Fettsäure (in der organischen Substanz der obigen Analyse inbegriffen) verfügbar bleiben. Unter der Voraussetzung, dass die Fettsäure vorherrschend Oelsäure sei, würden die 1,56 Proc. Kalk mehr als ausreichen, die Säure zu neutralisiren; ein Theil der alkalischen Erden muss also frei, vielleicht in Form eines basischen Carbonates in dem Kesselsteine enthalten gewesen sein. Immerhin folgt aus dieser Untersuchung, dass das Pulver mindestens 7 bis 8 Proc. einer unlöslichen Seife enthielt. Weiter aber musste bestimmt werden, woher das Fett dieser Seife in den Kessel kam. Dazu war sowohl das dem Verf. zugeschickte Brunnenwasser, als auch das Wasser aus dem Vorwärmer einer quantitativen Untersuchung zu unterziehen; es war zu ermitteln, in welcher Weise das Brunnenwasser durch den Dampf im Vorwärmer beeinflusst wurde.

Zunächst giebt der Verf. zu vergleichender Uebersicht die Resultate der betreffenden Wasseranalysen, wobei er hervorhebt, dass er dabei nur auf die Kesselstein bildenden Bestandtheile Rücksicht nahm, dass er es nicht für nöthig hielt, auch die Menge der in Wasser leicht löslichen Bestandtheile zu bestimmen, welche in keiner Weise durch einen Fettgehalt des Dampfes beeinflusst werden konnten. Die folgenden Gewichtsangaben sind alle ausgedrückt in Gramm und bezogen auf 1 Liter.

	Brunnenwasser.	Vorwärmerwasser.
Gesammtrückstand (bei 120° getrocknet)	0,128	0,124
Glühverlust	0,024	0,026
Glührückstand	0,104	0,098
Durch Kochen abscheidbar (Carbonate)	0,068	0,075
In Wasser direct löslich	0,036	0,023

	Analyse der Carbonate aus dem Brunnenwasser.	Vorwärmerwasser.
In Salzsäure nicht löslich und durch Ammoniak fällbar (SiO_2, Fe_2O_3)	0,005	0,012
Calciumcarbonat	0,063	0,062
Magnesiumcarbonat	Spur	Spur
	0,068	0,074

Von den direct löslichen Salzen wurde noch bestimmt:

Calciumsulfat	0,0085	0,0074

Qualitativ wurde ausserdem nachgewiesen ein Gehalt an löslichen Salzen von Magnesium, Kalium, Natrium und Chlor.

Die beiden Wässer reagirten nicht auf Lackmuspapier, sie waren beide neutral. Das Brunnenwasser war klar, das aus dem Vorwärmer entnommene aber war stark getrübt durch einen braunen, in demselben suspendirten Körper, welcher wesentlich aus Eisenoxydhydrat bestand, daneben aber auch Kalk und organische Substanzen enthielt. Wurde das Wasser des Vorwärmers von dieser Trübung durch Filtration befreit,

so hinterliess 1 Liter davon einen Rückstand von	0,106 Grm.
derselbe verlor beim Glühen	0,016 „
und es blieb daher für die Summe der Salze	0,090 „

Die Trübung betrug demnach im Liter dem Gewichte nach 0,018 Grm., und darin waren 0,008 Grm. feuerbeständige und 0,010 Grm. durch Glühen auszutreibende Substanzen enthalten.

Aus diesen analytischen Resultaten lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Das Brunnenwasser ist als weich zu bezeichnen. Nahezu $^2/_3$ der im Wasser enthaltenen Bestandtheile sind gelöst durch Kohlensäure; die permanente Härte des Wassers ist sehr gering. Verhältnissmässig gross ist der Gehalt des Wassers an organischen Substanzen (Glühverlust). Ein directer Versuch, bei welchem der Rückstand von 4 Liter des Wassers mit Schwefelsäure und Aether behandelt wurde, zeigte, dass in dem Brunnenwasser kein Fett und keine Seife enthalten ist; die vorhandenen organischen Körper können also auf die in Frage stehende Kesselsteinbildung nicht hinwirken. Das Brunnenwasser war zur Speisung eines Dampfkessels entschieden geeignet. Durch das Einströmen des Dampfes in das Wasser im Vorwärmer wird dasselbe zunächst verdünnt; destillirtes Wasser wird zugeführt, so dass also das Wasser aus dem Vorwärmer noch weniger Kesselstein liefern sollte als das Brunnenwasser. Aber ausser dem aus dem Dampfe verdichteten reinen Wasser werden in dem Vorwärmer dem Brunnenwasser noch andere Körper zugeführt, welche auf Vermehrung der Kesselsteinabscheidung hinwirken. Dieselben sind zum Theil anorganischer, zum Theil organischer Natur. Von anorganischen Substanzen ist namentlich zu nennen Eisenoxyhydrat. Es kann nicht auffallen, dass durch die Wirkung der im Brunnenwasser enthaltenen Luft und Kohlensäure die eiserne Wandung des Vorwärmers mit Rost bekleidet, dass dieser nachher losgelöst und so dem Wasser zugeführt wird. Der Eisenrost ist indessen im Wasser nur suspendirt; das filtrirte Vorwärmerwasser ist frei von Eisen. Die Menge der dem Wasser durch den Dampf zugeführten organischen Substanzen ist nicht unbedeutend. Obgleich der Gesammtrückstand des

Brunnenwassers grösser ist als der des aus dem Vorwärmer entnommenen Wassers, enthält der Rückstand des letzteren doch mehr durch Glühen auszutreibender Körper. Auch diese im Vorwärmer aufgenommenen organischen Substanzen sind in Wasser nicht löslich; das filtrirte Vorwärmerwasser enthält eine kleinere Menge von organischen Körpern als selbst das Brunnenwasser. Das Wasser aus dem Vorwärmer wurde direct auf Fett und Seife geprüft. 6 Liter des Wassers wurden eingedampft, der Rückstand gab an Aether erst nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure Fettsäure ab. Die Menge der bei diesem Versuche isolirten Fettsäure betrug 0,017 Grm. Es gelang ebenfalls in der beim Filtriren einer grösseren Menge des Vorwärmerwassers gesammelten mechanischen Verunreinigung einen Gehalt an unlöslicher Seife nachzuweisen, während das filtrirte Wasser des Vorwärmers durchaus frei von Seife sich erwies. Das Brunnenwasser hatte also durch die Berührung mit dem Dampfe im Vorwärmer Fett aufgenommen; dieses Fett bildete eine in Wasser unlösliche Seife, welche mit dem Eisenoxydhydrat in Wasser suspendirt wurde. Flüchtige Fettsäuren, z. B. Buttersäure, die in ähnlichen Fällen im Speisewasser zuweilen gefunden worden, hat der Verf. nicht nachweisen können.

Als Resultat für die Praxis ergibt sich aus dieser Untersuchung, dass man in dem Vorwärmer das Wasser nicht in directe Berührung mit dem Retourdampf bringen darf. Viel rationeller ist es, den Dampf durch Röhren treten zu lassen, welche von dem Wasser im Vorwärmer umspült werden. Leitet man den Dampf von der Maschine direct in das Wasser im Vorwärmer, so sollte man wenigstens durch nachherige Filtration des Speisewasser die Gefahr, welche dem Kessel durch einen Fettgehalt des Retourdampfes droht, vermindern.

Ferd. Fischer[1]) lieferte werthvolle Beiträge zur Geschichte der Dampfkesselexplosionen, ferner eingehende Mittheilungen über Kesselstein und Kesselspeisewasser[2]).

β) *Kälte- und Eiserzeugung.*

Die Eismaschinen auf der Wiener Weltausstellung von 1873 schilderte in ausführlichster Weise H. Meidinger[3]); einen Bericht über diese Maschinen erstattete ferner H. Stingl[4]). C. Linde[5]) (in München) veröffentlichte eine eingehende Arbeit über Kälteerzeugungsmaschinen.

---

1) Ferd. Fischer, Dingl. Journ. CCXIII p. 296.

2) Dingl. Journ. CCXII p. 208; Polyt. Centralbl. 1874 p. 903.

3) H. Meidinger, Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. Braunschweig 1874. Bd. III. 1. Abtheilung p. 74—106.

4) H. Stingl, Officieller Ausstellungsbericht: Apparate der chem. Grossindustrie. Wien 1874 p. 20—28.

5) C. Linde, Industrie- und Gewerbebl. 1874 p. 65; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1086; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 204, 213.

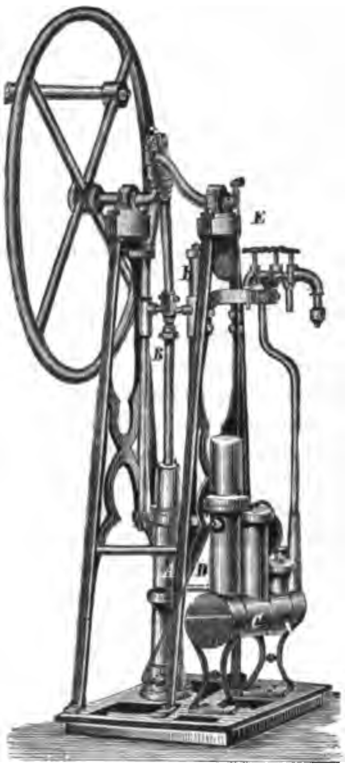
Della Beffa und West[1]) liessen sich (für Frankreich) ein Patent geben auf einen Apparat zur Kälteerzeugung für Haushaltungen und industrielle Zwecke, der auf die Verflüchtigung des Aethers und dessen Condensation hinausläuft. Ch. Tellier[2]) macht weitere Mittheilungen über sein Verfahren der Kälteerzeugung unter Anwendung von Methyläther. Die dazu benutzte, bereits früher erwähnte Maschine[3]) soll ihre hauptsächlichste Benutzung zur Aufbewahrung von Fleisch, überhaupt von Nahrungsmitteln, finden. Sie besteht aus folgenden Theilen: 1. einem Kälteerzeuger (*frigorifère*), einem Kessel von vielen Röhren durchsetzt; 2. einer Pumpe, bestimmt, die abzukühlende Flüssigkeit, welche durch die Röhren fliesst, in Bewegung zu erhalten; 3. einem weiten Behälter, in welchen sich die abgekühlte Flüssigkeit ergiesst und von wo aus sie sich nach den abzukühlenden Räumen hin verbreitet; 4. einer Compressionspumpe; und 5. einem Condensator, in welchem der verdampfte Methyläther unter einem Drucke von 8 Atmosphären wieder flüssig wird. (Der Methyläther ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und verdichtet sich bei —30⁰ zu einer farblosen Flüssigkeit; sein Geruch ist angenehm, campherartig; er brennt mit lebhaft leuchtender Flamme; man kann ihn ungefährdet einathmen; auch scheint er keine anästhetischen Wirkungen zu besitzen; in Oel löst er sich auf.) Als Flüssigkeit, welche durch die Verdampfung des Methyläthers abgekühlt werden soll, benutzt Verf. eine Lösung von Chlorcalcium, welche vor einer Chlornatriumlösung verschiedene Vorzüge besitzt. Denn während sich das Kochsalz aus stark abgekühlter Lösung in wasserfreiem Zustande krystallinisch abscheidet und die Röhren zersprengt, geschieht die Krystallisation des stark abgekühlten Chlorcalciums nur unvollkommen. Bei sehr starker Temperaturerniedrigung sind die wasserhaltigen Krystalle nicht hart und zusammenhängend, sondern gestatten die Circulation der Flüssigkeit vollständig. Wenn der Apparat thätig ist, so findet in ihm eine doppelte Circulation statt: die des Methyläthers und die der Chlorcalciumlösung. Der flüssige Aether ergiesst sich in den Kälteerzeuger, benetzt die durch denselben gehenden Röhren äusserlich, verdampft rasch und kühlt das ganze Röhrensystem ab, seine Dämpfe gelangen dann durch eine Röhrenleitung zur Druckpumpe, durch deren Arbeit sie wieder in dem abgekühlten Condensator verdichtet werden. Hieraus fliesst dann der Aether von Neuem in den Kälteerzeuger etc. Die Chlorcalciumlösung wird durch die oben unter 2 erwähnte Pumpe in Bewegung erhalten; sie fliesst durch das Röhrensystem und ergiesst sich von hier aus in ein Reservoir, welches aus 1 Millim. starkem Eisenbleche construirt ist und aus verschiedenen Abtheilungen besteht, so dass Luft zwischendurch circuliren kann. Aus diesem Reservoir fliesst die Lösung wieder zurück durch die Röhren. Der Apparat kann auch direct für die Luftcirculation angewendet werden, in welchem Falle ein Ventilator mit ihm verbunden ist.

---

1) Della Beffa und West, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 8. p. 380.
2) Ch. Tellier, Compt. rend. LXXIX p. 739; Chem. Centralbl. 1874 p. 689.
3) Jahresbericht 1872 p. 620.

Die Eismaschine von Eigel und Lesemeister[1]), die eine grosse Verbreitung gefunden, ist nun ausführlich beschrieben worden. Eine von Leslie zunächst als physikalischer Versuch angegebene Methode der Kälteerzeugung beruht darauf, dass man Wasser im luftverdünnten Raume verdunsten und dabei den entstehenden Wasserdampf durch concentrirte Schwefelsäure absorbiren lässt. Diese Methode suchte bereits Edm. Carré in Moislains bei Peronne für industrielle Zwecke zu verwerthen und construirte dazu einen Apparat, der auf der Pariser Ausstellung 1867 Aufsehen erregte[2]). Das gleiche Princip benutzen nun auch Eigel und Lesemeister in Cöln a. Rh. bei der ihnen patentirten, Fig. 75 abgebildeten Roheismaschine, die zum Gebrauch für Haushaltungen, Schiffahrt, Hospitäler, Lazarethe, Apotheken, Hôtels, Café's, Conditoreien, Restaurationen etc., sowie auch zur Conservirung von Nahrungsmitteln bei heisser Jahreszeit bestimmt ist und, da sie einem wirklich bestehenden Bedürfniss in zweckmässiger Weise entspricht, rasch Anerkennung gefunden hat.

Fig. 75.



Die Hauptheile der Maschine sind selbstverständlich die Luftpumpe und das Schwefelsäuregefäss. Der Cylinder *A* der Luftpumpe ist auf das Maschinenbett aufgeschraubt und durch die beiden Führungsstangen *BB* mit dem Gestell verbunden. Die Kolbenstange des Ventilkolbens, der sich im Cylinder bewegt, ist hohl und in ihr schiebt sich ebenso wie bei Carré's Apparat federnd eine Zugstange, welche das Bodenventil des Pumpenstiefels trägt; auf diese Weise wird ein leichtes Heben des letzteren auch bei vorgeschrittener Luftverdünnung ermöglicht. Der obere Theil der Pumpe ist durch einen Deckel mit Stoffbüchse geschlossen, welcher den Raum oberhalb des Kolbens gegen die äussere Luft abschliesst, wodurch bei jedesmaligem Pumpen auch oberhalb des Kolbens Luftverdünnung entsteht und leichte

1) Eigel und Lesemeister, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 212; Polyt. Centralbl. 1874 p. 789.

2) Vergl. Jahresbericht 1867 p. 535 (auch Meidinger's Schilderung der Eismaschinen im amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. Braunschweig 1875 Bd. III. Abtheil. 1 p. 95).

Hebung des Kolbenventils ermöglicht wird. In dem Deckel befindet sich wieder ein Ventil zum Ausströmen der Luft beim Pumpen und auf demselben ein mit losem Deckel verschlossener Aufsatz zur Aufnahme einer ca. 3 Centimeter hohen Schicht Oel, welches beim Arbeiten allmälig zur Pumpe eindringt und die inneren Theile conservirt. Die Lederliderung des Kolbens wird durch einen federnden Ring an die Cylinderwand angedrückt; sie braucht jährlich nur ein Mal erneuert zu werden. Die Bewegung des Kolbens geschieht bei kleinen Maschinen bis zu ca. 6 Pfd. Leistungsfähigkeit pro Stunde durch einen Hebel mittelst Scharnier; dieser Hebel hat seine Drehachse auf einer Säule, die durch eine Strebe mit der Pumpe verbunden ist. Bei grösseren Maschinen, wie der umstehend abgebildeten, wird die Bewegung durch Kurbel und Schwungrad bewirkt.

Das Schwefelsäuregefäss besteht aus einem Bleicylinder, der durch zwei Füsse mit dem Maschinenbett verschraubt und durch ein Kupferrohr *D* mit der Luftpumpe verbunden ist. Der Cylinder wird etwa zur Hälfte mit Nordhäuser Schwefelsäure von 66° B. gefüllt; die Schwefelsäure darf mehr Gehalt haben, aber nicht weniger. Da die verdünnte Schwefelsäure, welche sich durch Aufnahme des verdampften Wassers bildet, sich an der Oberfläche der Säure ansammelt, so muss eine Vorrichtung zum Durcheinanderrühren der Säure angebracht sein. Dieselbe wird hier durch einen im Innern des Bleicylinders befindlichen Flügel gebildet, der durch die Stange *E* von der Kurbelwelle aus (bei den kleinen Maschinen von dem Pumpenhebel aus) bewegt wird. Die Vorrichtung befindet sich bei der abgebildeten Maschine in und an dem mittlern der drei breiten Aufsätze, während die Lager des Flügels am Fusse der beiden anderen Aufsätze angebracht sind. In dem obern Theile des vordern Cylinderaufsatzes befindet sich ein Gefäss, welches verhindert, dass die Schwefelsäure beim Arbeiten in die Pumpe eindringt. Dieser obere Theil des Aufsatzes ist nicht fest genietet, wird vielmehr nur mit warmem Wachs sorgfältig und dicht aufgeheftet, gestattet demnach, die innere mechanische Vorrichtung zu sehen und zu ergänzen, falls durch längern Gebrauch dies nöthig werden sollte. Der niedrigste der 3 breiten Aufsätze besteht aus zwei Messingverschraubungen, durch deren kleinere die Füllung des Cylinders mit Schwefelsäure mittelst eines Glastrichters bewirkt wird, während die grössere nur für das Einsetzen des Rührflügels bestimmt ist. Unten am Bleicylinder befindet sich noch ein Rohransatz zum Ablassen der verbrauchten Schwefelsäure, die übrigens bekanntlich zu verschiedenen chemischen Zwecken noch brauchbar ist.

Von dem hintern Ende des Cylinders geht die Leitung durch ein gewundenes Rohr und mehrere (hier 3) Hähne nach den Gefriergefässen, aus denen die Luftpumpe die Luft über die Schwefelsäure wegsaugt. Der Konus der Hähne ist oben so eingelassen, dass eine Vertiefung darüber entsteht, welche zur Verdichtung und zum Schmieren mit Oel vollgegossen werden muss. Das Mundstück der Hähne trägt einen Kautschukring, woran durch Hin- und Herdrehen das Gefriergefäss angebracht wird. Der Kautschuk, sowie die bei geschlossenem Hahn durch einige Pumpenstösse bewirkte Luftverdünnung halten das Gefäss leicht fest; um sich von der Luftverdichtung

zu überzeugen, braucht man nur über das Gefäss bei dem Mundstück etwas Wasser zu schütten; wenn solches beim Pumpen stehen bleibt, ist die Stelle dicht. Das mit dieser Maschine aus reinem Wasser erzeugte Eis ist vollständig rein und zu jedem Zweck und Genuss zu gebrauchen. Der Produktionspreis des Eises stellt sich äusserst billig, bei den kleinsten Maschinen kaum 5 bis 6 Sgr. pro Ctr., bei den grösseren Maschinen immer billiger, 2 bis 3 Sgr. pro Ctr. Die Maschine ist zunächst nicht zur Massenfabrikation von Eis auf Lager bestimmt, sondern zur Beschaffung des augenblicklichen Eisbedarfes für Private, Restaurants, Hotels, Lazarethe etc.

Als Kältequelle bei Eismaschinen empfiehlt M. Ballo[1] (in Pest) die Temperaturerniedrigung zu benutzen, welche beim Verdampfen im raschen Luftstrom entsteht. Zur Erzeugung des Luftstromes benutzt er die Babo'sche Mostpeitsche, welche es ermöglicht, mit geringstem Luftquantum möglichst grosse Mengen Flüssigkeit zu verdampfen. Mit einer dreiarmigen Peitsche, deren jeder Arm 65 Millim. lang war, wurde in $^1/_2$ Stunde ca. $^1/_2$ Kilo Schwefelkohlenstoff verdampft. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Welle betrug ca. 300 pro Minute. Der mittelst Blasebalg oder Ventilator erzeugte Luftstrom konnte bei gleichem Luftquantum nicht denselben Effect hervorbringen, weil sich derselbe durch kein Mittel in der Flüssigkeit so vollkommen vertheilen lässt wie mit Hülfe der Peitsche. Die Luftblasen treten so zu sagen mit Dämpfen gesättigt aus der Flüssigkeit empor und werden nun in einen andern Theil des Apparates behufs Condensation der Dämpfe geleitet. Die Condensation des mit Luft gemischten Dampfes bietet aber einige Schwierigkeit, auch schon deswegen, weil die condensirte Flüssigkeit in dem Luftstrome, welcher auch in dem Condensator herrscht, wieder leicht verdampft und deshalb demselben rasch entzogen werden muss. Dies macht die Construction eigenthümlicher Condensatoren nothwendig. Die Luft tritt aus dem Condensator wieder in das Rohr der Peitsche und macht nun denselben Weg und Dienst ununterbrochen fort, während die condensirte Flüssigkeit wieder in den Generator zurückgeleitet wird. Die Condensation des Dampfes erfolgt leichter, wenn man die Luft beim Beginn der Arbeit aus dem Apparate zum Theil durch den Dampfstrom austreibt. Die im Generator erzeugte Kälte kann unmittelbar zur Erzeugung von Eis, Abkühlung eines Luftstromes, zum Kühlen heisser Flüssigkeiten etc. benutzt werden. Der Apparat arbeitet nicht im luftleeren Raume und auch bei nur sehr geringem Druck und kann demnach aus ganz leichtem Blech verfertigt werden. Der Betrieb beansprucht eine sehr geringe Kraft, ist einfach und gefahrlos. Es ist die Möglichkeit vorhanden, eine beliebige Anzahl beliebig grosser Apparate zugleich in Betrieb zu setzen. Es ist möglich Apparate mit doppelter Peitsche und zugleich mehreren Peitschen, sowie in Verbindung mit Ventilatoren in Betrieb zu setzen und deshalb die Wirksamkeit eines Apparates zu vervielfältigen. Die Abnutzungskosten sind sehr

---

1) M. Ballo, Dingl. Journ. CCXI p. 344; Industrie-Blätter 1874 Nr. 23 p. 197; Polyt. Centralbl. 1874 p. 534; Chem. Centralbl. 1874 p. 240; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 146.

gering, weil sie sich beinahe nur auf den Motor und die zwei Stopfbüchsen der Peitsche beschränken. Die Regulirung der Temperatur, bei welcher man arbeiten will, hat man gänzlich in der Macht. Der Generator braucht bei grossen Maschinen nicht ganz mit Schwefelkohlenstoff gefüllt zu werden, sondern kann zur Hälfte mit diesem (soweit dass die Peitsche noch in denselben tauche), zur andern Hälfte aber mit Kochsalzlösung gefüllt werden. Schliesslich mag noch erwähnt werden, dass dieses Princip auch anderweitige Verwendung finden dürfte. So z. B. könnte es bei der Raffination des rohen Petroleum, um die leichtflüchtigsten Bestandtheile desselben mit Hülfe der Peitsche wegzujagen, mit Vortheil benutzt werden. Die Feuergefährlichkeit derartiger Fabriken würde dann zum grossen Theil beseitigt sein.

Der patentirte Eis-Kühlapparat von Josef Gross[1]) in Wien, Westbahnstrasse 1, besteht aus einer mit einem Deckel verschliessbaren Röhre (wahrscheinlich von Zinn), welche mit klein zerschlagenem, mit trockenem Salze gemengtem Eise oder mit abwechselnden Schichten von Eis und Salz schnell zu füllen. Das Gemenge wird während der Füllung mit einem beigegebenen Holzstössel fest gestampft, sodann die Röhre dicht verschlossen und in die zu kühlende Flüssigkeit eingesenkt. Eine so gefüllte Röhre ist zum Kalterhalten von Bier, Wein, Milch, Wasser, Speisen etc. das am längsten wirksame, bequemste und billigste Mittel. Bei Fässern wird sie durch das Spundloch eingeführt, bei Flaschen, Krügen oder anderen Gefässen in entsprechender Weise, jedoch immer so, dass die abzukühlenden Flüssigkeiten etc. sie umgeben. Zwei oder drei solche Apparate genügen für das grösste Wirthsgeschäft und brauchen nur eine geringe Menge Eis. Der Apparat kann auch beim Transport von Getränken und Speisen zum Kalterhalten derselben verwendet werden.

Die Kaltluft- und Eismaschinen, System Windhausen, werden von Hugo Nehrlich[2]), (Civilingenieur in Berlin SW., Grossbeerenstr. 68 b) jetzt in folgenden Grössen geliefert:

Nr.	Ständliche Lieferung kalter Luft in Kubikmeter	Ständliche Lieferung Eis in Kilogrm.	Preis der Maschine Thlr.	Preis eines separaten Gefrier-Apparats Thlr.
1	5000—6000	600—1200	45000	6000
2	2500—3000	300— 400	25000	4000
3	1250—1500	150— 200	12000	2000
4	600— 800	70— 100	6000	1000

Verwendbar sind diese Maschinen für Bierbrauereien, Brennereien, Stearin- und Paraffinfabriken, zur Ventilirung und Kühlhaltung von Theatern, Concertlokalen, Hospitälern, Schiffsräumen, Räumen zur Aufbewahrung leicht verderblicher Artikel etc. etc. — Um das Gefrieren des Wassers in häuslichen Wasserleitungen und somit das Springen der Röhren zu verhindern, hat

1) Josef Gross, Industrie-Blätter 1874 Nr. 27; Polyt. Centralbl. 1874 p. 989.

2) H. Nehrlich, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 318.

Common[1]) einen selbstthätig wirkenden Apparat construirt, der von Whitley Partners in Leeds geliefert wird und im Wesentlichen aus einer Büchse von ganz dünnem Kupferblech besteht, welche mit Wasser gefüllt an der Aussenseite des Hauses angebracht wird, und so zu allererst der Kälte ausgesetzt ist. Gefriert hierin das Wasser, so wird durch den Druck der sich ausdehnenden Büchse ein Ventil geöffnet, welches die ganze Leitung ausfliessen lässt. Sobald das Wasser unter Druck, d. h. in Bewegung kommt, schliesst sich sofort selbstthätig das Ventil und die Funktion geht wie früher. Also nur, wenn in Folge Stillstandes der Leitung die Gefahr des Gefrierens vorhanden ist, entleert sich das Rohr, während dies bei Bewegung des Wassers nicht stattfindet. Dieser Apparat wird in drei verschiedenen Modifikationen angefertigt; einmal für solche Häuser, welche nach dem Systeme constanter Leitung mit Wasser versehen werden (wo beim Gebrauch von Cisternen, welche zur Verhütung von Wasserverlust construirt sind, keine Röhren, welche stehendes Wasser enthalten, vorkommen, ausgenommen das Leitungsrohr), dann auch in zwei anderen Arten für Leitungen mit directem Drucke, wobei derselbe einfach an dem untersten Theile der Zuleitung angebracht wird.

Die von H. Meidinger in Carlsruhe construirte, im Jahresbericht pro 1872 beschriebene und abgebildete automatische Eismaschine zur Herstellung von Gefrorenem ist neuerdings von mehreren Parfümeriefabriken mit bestem Erfolge zur Scheidung der fetten Oele vom Spiritus durch Gefrieren angewendet worden[2]). C. Beuttenmüller u. Co. in Bretten, Grossh. Baden, welche die Anfertigung der Meidinger'schen Maschine übernommen haben, lassen daher ausser den bisher angeführten 4 Grössen jetzt noch eine grössere Nummer herstellen, welche für Parfümeriefabriken zu dem angegebenen Zwecke besonders geeignet ist. Dieselbe fasst ca. 14 Kilo der zu scheidenden Flüssigkeit und bedarf zur Füllung ca. 30 Kilo zerkleinertes Roheis, 10 Kilo denaturirtes Kochsalz (Viehsalz) und 10 Liter concentrirte Kochsalzlösung. Das Salz kann durch Eindampfen wieder gewonnen und zu neuen Operationen verwendet werden. Die Flüssigkeit erreicht nach ca. 10 Min. einen Kältegrad von —13° R. und da die meisten fetten Oele schon bei 0° zum Gefrieren gelangen, so kann der beigemischte Spiritusgehalt schon nach wenigen Minuten abgegossen werden, während die gefrorenen Fettsubstanzen im Becher vollständig geschieden zurückbleiben. Die von sehr starkem Blech gefertigte Maschine wird zum Preis von 20 Thlr. pro Stück geliefert.

Berthelot[3]) theilt seine Ansichten über die Kältemischungen mit.

Die Einrichtung der Eiskeller nach System Brainard ist ausführlich beschrieben worden. Um in einem Eiskeller eine gleichförmige, dem

1) Common, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 338.
2) H. Meidinger, Hess. Gewerbebl. 1874 p. 110; Polyt. Centralbl. 1874 p. 736; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 136.
3) Berthelot, Compt. rend. LXXVIII p. 1173; Dingl. Journ. CCXIII p. 239.

Gefrierpunkt möglichst nahe Temperatur zu erhalten, muss derselbe bekanntlich von der äussern Atmosphäre möglichst abgesondert werden. Ein anderer Umstand aber, welcher Eisverlust herbeiführen kann und dessen Bedeutung häufig unterschätzt wird, ist der, dass die feuchte Atmosphäre ihren Wassergehalt in Tropfen absetzt, die zwischen dem Eise fortsickern und weiteres unnöthiges Schmelzen und Verzehren desselben verursachen. Nach den seitherigen Systemen musste man unter den zwei Uebeln das kleinere wählen, und man zog eine zeitweilige Ventilation zur Verdrängung der feuchten Atmosphäre aus dem Eisbehälter deren Belassen innerhalb des Eisraumes vor. E. D. Brainard (in Albany, New-York)[1] hat nun Eisbehälter construirt, in denen die Luft von Feuchtigkeit befreit wird, ohne dass eine Ventilation nöthig wird (Patent in den deutschen Staaten, Oesterreich-Ungarn, Belgien, Italien etc.). Er bedient sich hierzu metallischer Oberflächen, beziehungsweise zackenförmig gebogener Bleche innerhalb der Eisbehälter, auf welche sich die atmosphärischen Dünste durch Verdichtung niederschlagen; diese Niederschläge werden dann aus dem Eisbehälter abgeführt, ohne mit dem Eise in Berührung zu kommen. Die Ausführung dieses Systems hat die Eiskellerbaugesellschaft System Brainard in Aschaffenburg übernommen, welche bereits eine grosse Anzahl bedeutender Anlagen danach ausgeführt hat, namentlich Gähr- und Lagerkeller für Brauereien.

Es hat auch das Brainard-System gerade für Brauereien besondere Wichtigkeit, da es sich hier nicht allein darum handelt, die durch Schmelzung von Eis und Verdunstung gebildete Feuchtigkeit abzuführen, sondern auch die durch die menschliche Arbeit in den Betriebsräumen und in Folge der Gährungen sich entwickelnde Wärmemenge zu paralysiren. Die theoretisch richtige Idee, dass eine oberhalb des abzukühlenden Raumes liegende Abkühlungsfläche vortheilhafter als eine seitwärts angebrachte wirken müsse, findet jetzt unbestrittene Anerkennung. Der Ueberführung dieser Idee in die Praxis stellen sich jedoch grosse Schwierigkeiten entgegen, in Folge deren auch die obereisigen Anlagen seither in der Brauerei nur vereinzelt zur Anwendung kamen. Die Unzuträglichkeiten sind hauptsächlich folgende: Einmal findet bei Undichtheiten der Decke des abzukühlenden Raumes ein Durchlassen des Wassers statt, anderseits tritt unterhalb des Gewölbes oder der Decke ein unterbrochenes Aufsteigen eines relativ warmen und feuchten Lufstromes ein, dessen Abkühlung an der stets kältern Decke ohne Unterlass Condensationswasser absetzt. Dasselbe löst vermöge seines Kohlensäuregehaltes eine nicht unbeträchtliche Menge kohlensauren Kalkes, setzt, selbstverständlich auf Kosten des Mauerwerks, Tropfsteingebilde in bedenklicher Menge an der Decke ab, oder lässt solche nach unten gelangen, erhält somit alle Wandungen und die Luft des Raumes feucht und begünstigt Pilzbildung und Ausbreitung. Man versuchte zwar diesen Missständen zu begegnen, jedoch immer nur mit theilweisem Erfolg. So legte man auf das Gewölbe des Kellers, um das durchdringende Eiswasser aufzuhalten, Metalllagen; man isolirte auch, um die Condensation der an der untern Oberfläche

---

1) Brainard, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 462.

des Gewölbes sich bildenden Schlammgebilde zu verhindern, den Eisraum von dem untern Raum durch schlechte Wärmeleiter. Endlich führte man die Feuchtigkeit durch Communicationsschachte in den Eisbehälter selbst zurück, damit sie sich daselbst an dem Eise ablagere. In allen diesen Fällen beseitigte man vielleicht einen schweren Mangel, aber nicht alle Unvollkommenheiten.

Der Patentträger ging nun von der Ansicht aus, dass es lediglich der Mangel einer genügend raschen Ausscheidung und Abführung der Feuchtigkeit sei, welcher beseitigt werden müsse, um die theoretisch unzweifelhafte Vorzüglichkeit des Obereisprincipes auch praktisch zu erreichen. Sein System besteht darin, dass über dem Kühlungsbehälter, speciell Gähr- oder Lagerkeller, zwei zackenförmig gebogene Decken von Metall angebracht werden, zwischen welchen das Eis gelagert wird und die in ihren Winkelflächen nicht nur eine möglichst grosse Condensationsoberfläche, sondern auch die Sicherheit des raschesten Ablaufen des Schmelz- und Condensationswassers bieten, welches durch kleine Rinnen nach Aussen geführt wird. Befinden sich diese Lagerkeller, wie dieses System erlaubt, aber nicht nothwendig bedingt, unter dem Gährkeller, so stehen die ersteren mittelst entsprechend vieler, durch die letzteren hindurch gehender, mit Drosselklappen versehener Kanäle mit dem Eisraume in Verbindung, um Luftkühlung zu erhalten, ohne dass dabei eine Communication oder Vermischung zwischen der Lagerkeller- und Gährkellerluft eintritt. Das verbesserte System hat ausserdem den Vortheil, dass das Eis seine Kälte nutzbringend in ausgiebiger Weise abgiebt. Es liegt über der ganzen Oberfläche des zu kühlenden Raumes ausgebreitet und überträgt durch den guten Wärmeleiter eines Metalles, das durch die ihm gegebene Form annähernd die doppelte Quadratfläche des zu kühlenden Raumes erhalten hat, seine Kälte. Die Verbindung der nach diesem System construirten Eisräume mit den eigentlichen Kellern, also den abzukühlenden Räumen, ist im Allgemeinen im Principe stets dieselbe: Der Eisraum liegt vertical über dem abzukühlenden Raume. Anlage und Construktion im Einzelnen richtet sich jedoch stets nach Grösse und Oertlichkeit, sowie jeweiliges Bedürfniss. Man habe z. B. einen Brainard-Keller, welcher aus drei Stockwerken besteht, also von unten auf Lagerkeller, darüber Gährkeller, darüber Eisraum hat.

γ) *Desinfection und gewerbliche Hygiene.*

Ferd. Fischer[1]) (in Hannover) veröffentlichte eine überaus werthvolle Abhandlung über die Verunreinigung der Flüsse durch Industrie- und städtische Afallstoffe und die Mittel dagegen. Ueber die Verunreinigung eines Brunnens durch

1) Ferd. Fischer, Dingl. Journ. CCXI p. 200; Polyt. Centralbl. 1874 p. 49.

die Abfälle einer Gasanstalt bringt F. Fischer[1]) (in Hannover) die Ergebnisse einer Untersuchung. Die Leichenverbrennung ist vom Standpunkte der Hygiene aus besprochen worden von F. Fischer[2]) und von Cl. Winkler[3]).

Carbolsäure-Desinfection. Der fast ausschliesslich wirksame Bestandtheil aller Desinfectionspulver ist bekanntlich die Carbolsäure. Ein jeder indifferente, billig zu beschaffende pulverförmige Stoff, wie Sägespäne, Thonpulver, Mergel, Kreide, Ackererde etc., erfüllt den Zweck, einige Procente der flüssigen Carbolsäure aufzusaugen, und dadurch eine grössere Vertheilung derselben bei der Anwendung zu ermöglichen. Es empfiehlt sich deshalb für jeden Consumenten, welcher Desinfectionspulver in grösserer Menge gebraucht, die Darstellung desselben selbst vorzunehmen. Sie kann in einem hölzernen Troge geschehen, indem man zu 100 Pfd. eines der oben erwähnten Stoffe 3 bis 5 Pfd. Carbolsäure giesst und die Masse bis zur gleichförmigen Befeuchtung mit einem Spaten umarbeitet. Auf den Rath des E. de Haën[4]), dessen Fabrik in List vor Hannover rohe Carbolsäure, zur Darstellung der Desinfectionspulver nach dem angegebenen Verhältniss tauglich, zu 8 Thlr. pro Ctr. incl. Fass von 300 Pfd. Inhalt oder incl. Ballon von 100 Pfd. Inhalt frei ab Bahnhof Hannover liefert, haben bereits eine Anzahl Communalverwaltungen, Eisenbahndirectionen, Grubenvorstände, Fabrik- und Gutsbesitzer etc. die Darstellung von Carbolsäurepulver und die unentgeltliche oder gegen Vergütung der Herstellungskosten stattfindende Vertheilung desselben an Consumenten in die Hand genommen. Die als Mittel gegen die Entstehung und Verbreitung ansteckender Krankheiten, besonders der Cholera, sehr zu empfehlende Verwendung des Carbolsäurepulvers findet durch Einstreuen einer Hand voll desselben in diejenigen Orte statt, in denen verwesende organische Substanzen sich befinden, wie Abtritte, Pissoirs, Gossen, Viehställe, Kranken- und Schlafzimmer etc. Die Wirkung dauert lange an, und sie kann so lange als noch vorhanden angesehen werden, als der Geruch nach Carbolsäure in den betreffenden Räumen bemerkbar ist.

Die durch ihre Glasuren bekannte Firma Ino. Werner u. Co.[5]) (in Mannheim) hat sich neuerdings eine „Desinfections-Boden-Glasur“ zum Gebrauche für Schlaf- bez. Krankenzimmer patentiren lassen. Es werden zwei Glasurmassen hinter einander aufgetragen. Nachdem die erste bei geschlossenen Fenstern und Thüren aufgetragen ist, wird das Lokal auf 3 bis 4 Stunden abgeschlossen und während dieser Zeit bewirkt der stattfindende Trocknungsprocess die vollständige Desinficirung des Lokales. Dann werden behufs Lüftung Thüren und Fenster ein oder zwei Stunden lang ge-

---

1) F. Fischer, Journ. für prakt. Chemie VIII p. 123; Dingl. Journ. CCXI p. 139; Polyt. Centralbl. 1874 p. 124.

2) F. Fischer, Dingl. Journ. CCXIV p. 382 u. 477.

3) Cl. Winkler, Ausland 1875 Nr. 1 p. 7.

4) E. de Haën, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 312; Polyt. Centralbl. 1874 p. 800.

5) Deutsche Industriezeit. 1874 p. 268.

öffnet, worauf man wieder schliesst und zwei Anstriche der Glasur Nr. 2 aufträgt. Diese beiden Anstriche, deren jeden man 2 bis 3 Stunden trocknen lässt, heben den Nachgeruch des Desinfectionsanstrich auf und vollenden zugleich den Ueberzug des Bodens. Ino. Werner u. Co. halten die Desinfections-Boden-Glasur in zwei verschiedenen Farben, in wachsgelb und orangegelb, vorräthig; 1 Kilo, welches 24 Sgr. kostet, reicht zur Fertigstellung von 6 bis 7 Quadratmeter Fläche aus.

G. Leube[1]) *sen.* (in Ulm) theilt seine Erfahrungen über die Verwerthung menschlicher Abfallstoffe mit. Schon seit längerer Zeit ist darauf aufmerksam gemacht worden, dass Mineralsäuren das beste Mittel zur Verhinderung der Gährungsprocesse seien. Diese Eigenschaft der Säuren verwerthet nun der Verf. zur Desinfection der menschlichen Abfallstoffe und zwar benutzt er rohe mit 5 Thln. Wasser verdünnte Schwefelsäure, von der zu frischen Excrementen unter kräftigem Umrühren etwa $^1/_{80}$ zugesetzt wird. Auch lange gelagerte, in voller Fäulniss begriffene Excremente werden beim Zumischen fast ganz geruchlos. Bei regelmässiger und allgemeiner Behandlung der Excremente mit Schwefelsäure ist die Aufbewahrung der Fäcalstoffe in Senkgruben ganz gefährlos und ohne alle Belästigung; es sind aber vollkommen wasserdichte, gut cementirte Cloakencisternen erforderlich, welche für 4 Monate hinreichen, weil nämlich so lange die Pflanzen nur ausnahmsweise Dünger brauchen, von Mitte Mai bis Mitte September. Es wird zwar vielfach behauptet, dass es gar nicht möglich sei, wasserdichte Gruben herzustellen. Doch stellt der Verf. dem seine vieljährigen Erfahrungen entgegen, welche den Beweis lieferten, dass bei Anwendung eines guten Cements und einer tüchtigen Verarbeitung desselben die wasserdichte Herstellung zur Thatsache geworden ist. Für seine Häuser in Ulm ist vor 24 Jahren eine Cementcisterne eingerichtet worden, und wird seit längerer Zeit jeden 1. und 15. des Monats $^1/_{500}$ bis $^1/_{400}$ Schwefelsäure mit der etwa 12fachen Wassermenge in die Grube eingebracht. Es bleibt hierbei der Inhalt der Grube durchschnittlich sauer, sowie die Grube und der Abtritt stets gestankfrei. Die gut cementirten Cisternen werden weder von verdünnten Säuren noch von Salzlösungen irgendwie angegriffen, was allerdings der Fall ist bei Gruben, deren Gestein mit fettem weissem Kalkmörtel verbunden ist. Sind die Excremente auf diese Weise durch Schwefelsäure geruchlos gemacht und zunächst in cementirten Senkgruben gesammelt, so hat die Abführung aus den Häusern keine Schwierigkeit mehr und selbst die Versendung auf Eisenbahnen wäre thunlich. Würden diese gesäuerten Abfallstoffe $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde von den Städten entfernt auf einer der Einwohnerzahl entsprechenden freiliegenden Grundfläche aufgehäuft und mit einem Dache versehen, dann könnten sie zur geeigneten Düngerzeit von dort abgeholt werden. Verf. hat auch aus gesäuerten Abfallstoffen durch Zusatz von Romancement (bestehend aus Kali, Natron, Kalk, Bittererde, Kieselsäure, Eisen und Alaunerde, welche sämmtliche Stoffe in den meisten Pflanzenaschen gefunden

1) G. Leube, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 414; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1440; Polyt. Notizbl. 1874 Nr. 19.

werden), sogenannte Fäcalsteine ähnlich den Lehmziegeln formen lassen. Ueber denselben Gegenstand hat bekanntlich Petri in Berlin in neuester Zeit Mittheilungen gemacht (siehe unter *Brennstoffe*), derselbe empfiehlt seine Fäcalsteine als Brennmaterial zu benutzen und die Asche als Dünger zu verwenden. Verf. aber verwerthet seine Fäcalsteine als Düngmittel unverbrannt, führt also nicht blos die Asche mit ihren phosphorsauren Salzen der Pflanze zu, sondern auch das wichtigste und nöthigste Nährmittel, den Stickstoff. Gemahlen sind diese Fäcalsteine der natürlichste, der beste und allerbilligste Guano. Verf. bemerkt schliesslich noch, dass, das Gewicht der täglichen Abfallstoffe eines gesunden Menschen (jung oder alt) im Durchschnitt $2^1/_5$ Pfd. berechnet, für eine Familie von 10 Mitgliedern die zur Desinfection ihres Abtritts nothwendige Schwefelsäure monatlich nicht mehr als ca. $4^1/_3$ bis 5 Sgr. koste (auf etwa 680 Pfd. Inhalt $1^1/_2$ bis $1^3/_4$ Pfd. Säure). L. Dusart[1]) stellte Versuche an über die fäulnisswidrige Eigenschaft des schweren Steinkohlenöles. Der zwischen 210 bis 300° siedende Antheil des Steinkohlentheeres, welcher im Wasser untersinkt, bildet, wenn er von überschüssigem Naphtalin befreit ist, ein leicht bewegliches röthliches Oel von relativ schwachem Geruche. Es ist unlöslich in Wasser, theilt demselben aber doch seinen Geruch mit. Der Verf. theilt Versuche mit, wonach wenige Tausendstel solchen Oeles, zu faulen Excrementen gesetzt, in kürzester Zeit die Fäulniss verhinderten und den Geruch beseitigten.

Ballo[2]) (in Budapest) fand in gewissen Conditorwaaren (Canditen) giftige Bestandtheile wie arsenhaltiges Fuchsin, Safransurrogat (Salze der Binitronaphtolsäure) und mitunter grössere Mengen von Schwerspathpulver.

Literatur über Untersuchung des Wassers und über gewerbliche Hygiene.

1) Anleitung zur Untersuchung von Wasser, welches zu gewerblichen und häuslichen Zwecken oder als Trinkwasser verwendet werden soll. Zum Gebrauche für Techniker, Fabrikanten, Pharmaceuten, Chemiker und Aerzte bearbeitet von Dr. Wilhelm Kubel. Zweite vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage von Dr. Ferd. Tiemann (Assisten am chem. Laboratorium der Universität Berlin). Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. Braunschweig 1874. Fr. Vieweg u. Sohn.

Die im Jahre 1866 herausgegebene und weit verbreitete und geschätzte Anleitung zur Untersuchung des Wassers (vergl. Jahresbericht 1866 p. 497) liegt nun in neuer und vermehrter Auflage vor, die wir den Lesern des Jahresberichtes um so mehr empfehlen wollen, ob notorisch kein Buch in der deutschen wie in der ausländischen Literatur existirt, welches die so überaus wichtige Frage der Wasser-

---

1) Dusart, Compt. rend. LXXIX p. 229; Chem. Centralbl. 1874 p. 587; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1183.

2) Ballo, Dingl. Journ. CCXIII p. 440; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1427; Chem. Centralbl. 1874 p. 726; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 414.

rüfung in so vollständiger, zuverlässiger und zugleich präciser Weise behandelt, rie das vorliegende vortreffliche Werkchen. *βd.*

2) Deutsche Vierteljahrschrift für öffentliche Gesundheitspflege. Redigirt von Dr. Georg Varrentrapp. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten und beigelegten Tafeln. Sechster Band. Braunschweig 1874. Fr. Vieweg u. Sohn.

Der *sechste* Jahrgang der allgemein geschätzten und in trefflichster Weise redigirten Zeitschrift (vergl. Jahresbericht 1869 p. 517; 1870 p. 559; 1871 p. 709; 1872 p. 629; 1873 p. 749) enthält neben zahlreichen kritischen Besprechungen der Literatur eine grosse Anzahl werthvoller Originalabhandlungen.

3) J. Alfred Wanklyn und E. Th. Chapman, Water Analysis: a Practical Treatise of the Examination of Potable Water. Third Edition, entirely re-written by J. A. Wanklyn. London 1874. Trübner and Co.

4) Alexander Müller, Die Canalisirung der Städte und deren Spüljauche. Braunschweig 1874. Fr. Vieweg u. Sohn.

Eine in hygienischer, agri- und horticoler Hinsicht überaus beachtenswerthe Schrift des berühmten Verf.'s, die einen Separatabdruck bildet aus der „Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege", Bd. VI. Heft 4.

5) L. Hirt, Die Krankheiten der Arbeiter. Beiträge zur Förderung der öffentlichen Gesundheitspflege, Berlin 1874. F. Hirt.

Der *erste* Theil beschäftigt sich mit den Staubinhalationskrankheiten und der *zweite* Theil mit den Gasinhalationskrankheiten mit besonderer Berücksichtigung der von diesen Krankheiten heimgesuchten Gewerbe- und Fabrikbetriebe.

VI. Gruppe.

Technologie der Gespinnstfasern.

Wolle.

Ernst Schulze[1]) hat im Verein mit A. Ulrich seine Untersuchungen über das Wollfett[2]) fortgesetzt. In der früheren Arbeit wurde der Nachweis geliefert, dass im Wollfett neben freiem Cholesterin Ester des Cholesterins und des Isocholesterins sich finden. Die Frage nach der Zusammensetzung des Wollfetts konnte jedoch auf Grund der früher erhaltenen Resultate noch nicht ganz vollständig beantwortet werden. Aus der Elementarzusammensetzung des rohen Gemenges der Wollfettalkohole ergab sich, dass in demselben neben Cholesterin und Isocholesterin noch ein C-ärmerer Alkohol (oder eine Anzahl von solchen) vorkommen müsse; über die Beschaffenheit desselben konnten aber noch gar keine Angaben gemacht werden. Ferner schien aus dem Mengenverhältniss, in welchem Wollfett-Alkohole und Säuren bei der Zerlegung des in Weingeist schwer löslichen Wollfetttheils erhalten wurden, hervorzugehen, dass im Wollfett auch freie Fettsäuren sich finden; doch konnte dieser Schluss nicht als zweifellos hingestellt werden. Zur Entscheidung dieser Fragen haben die Verff. nach Beschaffung neuen Materials die Arbeit fortgesetzt.

Es kamen zwei neue Wollfett-Arten zur Untersuchung. Die eine, im Folgenden mit b bezeichnet, war aus der Rohwolle norddeutscher Landschafe durch Extraction mit Aether gewonnen worden, die andere (c) in der gleichen Weise aus der Rohwolle eines schweizerischen Bergschafs. Aus dem in Weingeist leicht löslichen Theil beider Fettsorten konnte, ebenso wie bei dem früher untersuchten Wollfett, leicht reines Cholestrin abgeschieden werden, und es liess sich wieder nachweisen, dass dasselbe in diesem Wollfetttheil grösstentheils in freiem Zustande sich vorfand. Der in Weingeist schwer lösliche Theil vom Wollfett b lieferte bei der Zerlegung mit alkoho-

1) Ernst Schulze, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 570; Journ. für prakt. Chemie 1874 IX p. 321; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 8 et 9 p. 409; Americ. Chemist 1874 Nr. 5 p. 188.

2) Jahresbericht 1873 p. 753.

lischer Kalilauge neben Kaliseifen ein Gemenge von Wollfett-Alkoholen, welches ganz dem in gleicher Weise aus dem früher untersuchten Wollfett erhaltenen Produkte glich. Neben Cholesterin fand sich darin Isocholesterin (anscheinend in gleicher Menge, wie Cholesterin). Dasselbe wurde in der früher beschriebenen Weise vom Cholesterin getrennt (beide Substanzen wurden in Verbindungen mit Benzoësäure übergeführt, die ätherische Lösung dieser Verbindungen der langsamen Verdunstung überlassen und die ausgeschiedenen nadelförmigen Krystalle des Benzoësäure-Isocholesterin-Aethers durch Abschlämmen von dem in Tafeln krystallisirten Benzoësäure-Cholesterin-Aether getrennt). Auch im Wollfett c fand sich Isocholesterin, aber nur in geringer Menge im Vergleich zum Cholesterin. Als daher das aus dem schwer löslichen Wollfetttheile abgeschiedene Gemenge der Wollfett-Alkohole in viel Weingeist gelöst wurde, krystallisirte beim Erkalten anfangs nur Cholesterin ohne Beimischung von Isocholesterin; erst aus der Mutterlauge schied sich auch Letzteres aus.

Das Hauptaugenmerk war auf die Gewinnung des C-ärmeren Alkohols gerichtet. Aus den Resultaten der früheren Arbeit schien hervorzugehen, dass derselbe nur in geringer Menge im Wollfett vorhanden sei; denn es war nicht möglich gewesen, aus dem Gemenge der Benzoësäure-Aether ausser Benzoësäure-Cholesterin- und Benzoësäure-Isocholesterin-Aether noch ein drittes Produkt in einer für nähere Untersuchung genügende Mengen zu gewinnen. Doch wurde schon früher darauf aufmerksam gemacht, dass eine in grösserer Menge vorhandene dritte Aether-Art dann der Beobachtung entgehen konnte, wenn sie im Weingeist löslich war. Denn das Gemenge der Benzoësäure-Aether wurde, bevor man die Zerlegung desselben durch Krystallisation aus ätherischer Lösung vornahm, mit Weingeist ausgekocht. Diese Behandlung erschien nöthig, um freies Cholesterin (und Isocholesterin) zu entfernen; da man nach den von Berthelot gemachten Angaben nicht darauf rechnen kann, das Cholesterin beim Erhitzen mit Benzoësäure vollständig in Benzoësäure-Aether übergeführt wird.

Die Verff. haben daher bei Fortsetzung der Untersuchung einen Theil der Wollfett-Alkohole (aus dem schwer löslichen Theil von Wollfett b) nicht durch Zusammenschmelzen mit Benzoësäure, sondern durch längeres Zusammenschmelzen mit Benzoësäure-Anhydrid in Benzoësäure-Aether verwandelt; man kann bei dieser Methode wohl mit Sicherheit darauf rechnen, dass Nichts von den Alkoholen unverbunden bleibt. Die Reaktionsmasse wurde durch geeignete Behandlung von dem überschüssigen Benzoësäure-Anhydrid und der gebildeten Benzoësäure befreit; der Rückstand musste dann alle Wollfett-Alkohole in Verbindung mit Benzoësäure enthalten. Heisser Weingeist löste aus diesem Rückstand einen nicht unbeträchtlichen Antheil (ca. 20 Proc.) auf; aus der Lösung schieden sich ölartige Tropfen aus, welche auch nach völligem Erkalten weich und unkrystallinisch blieben. Sie bestanden aus einem Benzoësäure-Aether, welcher in seinen Eigenschaften von den Benzoësäure-Aethern des Cholesterins und Isocholesterins ganz abwich. Er liess sich von diesen auch durch Extraction mit kaltem Aceton ziemlich vollständig trennen. Bei der Zerlegung mit alkoholischer Kalilauge

lieferte diese Verbindung neben benzoësaurem Kalium einen Alkohol, der sich in Aether, Aceton und Weingeist schon in der Kälte leicht löste, aber aus keinem der genannten Lösungsmittel krystallisirt zu erhalten war. Er schmolz schon in gelinder Wärme und liess sich nicht unzersetzt destilliren. Eine Substanz von ganz gleichen Eigenschaften liess sich auch aus dem in Weingeist leicht löslichen Wollfetttheile gewinnen. Eine Probe derselben enthielt 80,14 Proc. C und 12,29 Proc. H.

Drei Alkohole konnten also aus dem Wollfett ausgeschieden werden: Cholesterin, Isocholesterin und ein amorpher Alkohol. Die Eigenschaften des letzteren geben aber keine Garantie dafür, dass er ein chemisch einfacher Körper war; es ist möglich, dass er aus einem Gemenge mehrerer alkoholartiger Körper bestand. Unter den aus dem Wollfett abgeschiedenen Säuren schien Oelsäure in bedeutender Menge enthalten zu sein (eine Reindarstellung derselben wurde nicht ausgeführt). Die Quantität der erhaltenen festen Fettsäuren reichte nicht hin zur vollständigen Zerlegung nach der Methode der fractionirten Fällung; doch liess sich nachweisen, dass unter denselben eine sehr hochatomige Fettsäure sich findet, welche vielleicht identisch ist mit der von Carius entdeckten Hyänasäure (vollständig rein konnte dieselbe nicht erhalten werden).

Es bleibt noch übrig, Angaben über die Gesammtmenge an Alkoholen zu machen, welches aus dem in Weingeist schwer löslichen Wollfetttheil sich abscheiden liess, um entscheiden zu können, ob dieser Theil nur aus zusammengesetzten Aethern bestand, oder auch freie Fettsäuren einschloss. 100 Th. des genannten Theils vom Wollfett b lieferten im Mittel aus zwei möglichst genau ausgeführten Bestimmungen 53,1 Th. Wollfett-Alkohole. Diese Zahl spricht für die Annahme, dass der schwer lösliche Theil dieses Wollfetts nur aus zusammengesetzten Aethern bestand. Denn es würden z. B. 100 Th. eines im Aequivalent-Verhältniss zusammengesetzten Gemenges von Oelsäure-Cholesterin-Aether, Stearinsäure-Cholesterin-Aether und der entsprechenden Isocholesterin-Verbindungen bei der Zerlegung 58,8 Th. Cholesterin + Isocholesterin liefern, 100 Th. der analogen Oelsäure- und Hyänasäure-Verbindungen 52,5 Th. Cholesterin + Isocholesterin. Die Gegenwart von Verbindungen des amorphen Alkohols in dem Gemenge wird die Alkohol-Quantität, welche man bei der Zerlegung erhält, nicht viel ändern, da der genannte Alkohol, nach der Zusammensetzung seines Benzoësäure-Aethers zu schliessen, fast eben so viel Säure zu binden vermag, als Cholesterin.

Anders war es bei dem schwer löslichen Theil von Wollfett c. 100 Th. desselben gaben 47,1 Th. Wollfett-Alkohole. Diese Menge reicht nicht ganz hin zur Sättigung der vorhandenen Säuren; ein Theil der Letzteren musste also im freiem Zustande vorhanden sein, und in der That besass auch der weingeistige Auszug aus diesem Wollfett stark saure Reaktion. Wie früher erwähnt, wurden auch bei Zerlegung des schwer löslichen Theils vom früher untersuchten Wollfett Alkohole und Säuren in solchem Verhältniss erhalten, dass man das Vorhandensein freier Fettsäuren vermuthen musste. Doch konnte diese Annahme nicht zweifellos hingestellt werden, weil noch zu er-

klären blieb, warum diese freien Säuren nicht bei der Behandlung mit Weingeist extrahirt worden waren.

Dies lässt sich wohl erklären, seitdem nachgewiesen worden ist, dass im Wollfett hochatomige, in Weingeist schwer lösliche Fettsäuren sich finden. Denn durch die Behandlung mit Weingeist wurde ja das Wollfett nicht in einen in Weingeist löslichen und einen darin unlöslichen Theil, sondern vielmehr in einen in diesem Lösungsmittel leicht löslichen und einen darin sehr schwer löslichen Theil gespalten (die weingeistigen Lösungen wurden erst nach dem Erkalten von der zurückbleibenden Fettmasse abgegossen). Nimmt man an, dass es vorzugsweise oder ausschliesslich die C-reichsten Fettsäuren waren, welche in freiem Zustande sich vorfanden, so ist es nicht auffallend, dass dieselben grösstentheils ungelöst zurückblieben, um so mehr, als sie durch die vorhandenen zusammengesetzten Aether, welche selbst in kochendem Weingeist wenig löslich sind, vor der Einwirkung des Weingeistes mehr oder weniger geschützt wurden. Ein Theil der vorhandenen freien Säuren ist ohne Zweifel in Lösung gegangen und würde vermuthlich aufgefunden worden sein, wenn der in Weingeist leicht lösliche Theil der früheren Wollfettsorte vollständiger untersucht worden wäre. Während also die Hauptmasse des Wollfetts aus zusammengesetzten Aethern besteht, kommt daneben sowohl ein Theil der Alkohole (wenigstens des Cholesterins) als auch zuweilen ein Theil der Fettsäuren in freiem Zustande vor. —

Ueber die auf chemischem Wege ausgeführte Reinigung der Wolle liegen sehr beachtenswerthe Mittheilungen vor. Die Eigenschaften der starken mit Wasser verdünnten Säuren, namentlich der Schwefelsäure, unter Mitwirkung der Wärme die vegetabilischen Materien weit leichter anzugreifen als die Wolle, hat man seit 1853 (englisches Patent von Fenton und Crum) zur Zerstörung der Baumwolle und anderer Pflanzenfasern in halbwollenen Lumpen zu benutzen gesucht, um daraus die reine Wollfaser zu gewinnen. Izart und Lecoup wiesen 1854 darauf hin, dass das chemische Verfahren auch geeignet sei, in Wolle gewisse vegetabilische Verunreinigungen, welche derselben im natürlichen Zustand anhängen, wie z. B. Kletten, Stroh etc., zu zerstören, dass man es daher auf jede wollene Substanz, ob unverarbeitet oder verarbeitet, anwenden könne. Dieses Verfahren hat denn seitdem als sogenanntes Entkletten der Wolle auf chemischem Wege ausgedehnte praktische Verwendung zur Entfernung von Strohtheilen, Kletten etc. aus der rohen Wolle gefunden. Das Verfahren selbst begreift im Wesentlichen drei Operationen: 1) Einlegen der rohen oder verwebten Wolle in Schwefelsäure von 3 bis 4^0 B., 2) Ausschleudern in einer Centrifuge und 3) Aussetzen einer Temperatur von ca. 100^0.

Durch die Einwirkung der Säure erleiden die Kletten eine Art Verkohlung und werden so brüchig, dass sie bei der weitern Verarbeitung der Wolle, nach vorausgegangenem Ausspülen der Säure, als Staub herausfallen. Allerdings erfordert die Behandlung organischer Materien durch Säuren und Wärme, wobei die vegetabilische Substanz zerstört werden und die animalische unverändert bleiben soll, immerhin Vorsicht. Ueber Stärke der Säure, Temperatur etc. ist man noch keineswegs so im Reinen, dass nicht auch Miss-

erfolge stattgefunden hätten, und es haben deshalb Duclaux, Lechartier und Raulin[1]) zahlreiche Versuche darüber angestellt, deren Ergebnisse hauptsächlich folgende sind. Um die wollenen Stoffe vor der Einwirkung der Säure zu schützen, wurde empfohlen, dieselben zuvor in einer Lösung verschiedener Salze, namentlich Alaun und Zinnsalz, zu beizen. Die Versuche ergaben nun aber, dass ein Behandeln der Wolle mit Lösungen von Alaun oder Zinnsalz vor dem Eintauchen in Schwefelsäure von verschiedener Stärke ohne Einfluss auf den Erfolg blieb. Die Versuche darüber, ob das vorhergehende Behandeln mit Salzen auf die spätere Färbung der Stoffe von Wirkung sei, ergaben im Allgemeinen, dass die Farbe der durch die Salze geschützten Stoffe von derjenigen der ursprünglichen mehr abwich als die Farbe der nicht gebeizten. Die ursprünglichen und die mit Schwefelsäure von passender Verdünnung allein behandelten Stoffe hatten eine gleichförmige, nahezu identische Farbe. Die gebeizten Proben aber besassen eine unregelmässige, von fremdartigen Nüancen durchsetzte Farbe, namentlich bei Hellgrau und Graublau, selbst wenn das Zinnsalz in einer Verdünnung von 1 Kilo auf 800 Liter Wasser angewendet worden war. Die sogenannten schützenden Bäder sind mithin nicht nur völlig nutzlos, sondern auch für die spätere Färbung nachtheilig.

Als Mittel, die vegetabilische Materie zu zerstören, ohne die Wolle anzugreifen, sind mehrfach vegetabilische und mineralische Säuren, das Chlor und dessen Stoffverbindungen etc., empfohlen worden. Aber die Zahl brauchbarer derartiger Mittel ist nur klein; so greift der Chlorkalk die Wolle stark an, während die Kletten dadurch nicht zerstört werden, und die vegetabilischen Säuren wirken weder auf die Wolle noch auf die Kletten ein. Es wurde daher ausschliesslich das Verhalten der Schwefelsäure untersucht. Taucht man ein Stück Stoff kalt in verdünnte Schwefelsäure, so zeigt sich keine Einwirkung; bringt man aber das eingetauchte Stück nachher in einen bis auf 100° erwärmten Raum, so werden die darin vorhandenen Kletten in wenigen Minuten verkohlt. Drei Proben Wollstoffe wurden mit Schwefelsäure von verschiedener Verdünnung behandelt und mehr oder weniger lange verschiedenen Temperaturen ausgesetzt. Nach dem Herausnehmen aus der Säure waren die Proben der ersten Reihe dem blossen Abtropfen überlassen worden. Die Proben der zweiten Reihe hatte man mit der Hand so weit ausgedrückt, dass sie nur noch ein ihrem eigenen gleiches Gewicht Flüssigkeit enthielten; die Proben der dritten Reihe endlich hatte man in einer Centrifugalmaschine ausgeschleudert und die darin zurückgebliebene Flüssigkeit betrug kaum die Hälfte vom Gewicht des Stoffes. In sämmtlichen blos abgetropften Proben war die Wolle augenscheinlich verändert; sie besass eine geringere Festigkeit als die der ausgedrückten Proben. Die Veränderung erschien übrigens an den verschiedenen Stellen der Zeugfläche ungleich, stärker an

1) Duclaux, Lechartier und Raulin, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 8 p. 337; Chemic. News 1874 XXX Nr. 761 p. 22; Dingl. Journ. CCXIII p. 65; Polyt. Centralbl. 1874 p. 590; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 315. (Vergl. die früheren Arbeiten über den nämlichen Gegenstand von E. Kopp, Jahresbericht 1872 p. 639 und von Ch. Heinzerling u. Baeyer, Jahresbericht 1873 p. 755.)

den Rändern, namentlich den unteren. Die Proben der zweiten Reihe waren innerhalb passender Grenzen der Säureverdünnung und Temperaturhöhe ziemlich unversehrt und von ziemlich gleichförmigem Aussehen; aber innerhalb derselben Grenzen übertrafen die Proben der dritten Reihe die übrigen hinsichtlich der Unversehrtheit der Wolle.

Diese Verschiedenheiten traten auch hervor, als man die Proben nachher in verschiedenen Farben — Hellgrau, Stahlgrau, Graublau, Grün, Goldgelb, Magenta, Violett — färbte. Bei allen Proben der ersten Reihe fielen die Farben nämlich mehr oder weniger ungleichmässig und von denen der Muster verschieden aus. Die Proben der zweiten Reihe, in so weit sie sich innerhalb der erwähnten Grenzen befunden hatten, nahmen ziemlich reine und gleichmässige Farben an; aber bei den Proben der dritten Reihe gelangen die Farben entschieden besser und zeigten eine vollkommene Gleichmässigkeit. Das Ausschleudern im Centrifugalapparat ist hiernach zur Erlangung guter Resultate nothwendig, besonders bei ganzen Tuchstücken, welche sehr schwer gleichmässig auszuringen sein würden.

Die Verf. haben ferner viele Versuche angestellt über den Einfluss, welchen die Säuremenge, die Temperatur der Hitzkammer und die Dauer des Verweilens der Stoffe in derselben auf den Erfolg des Entklettens ausüben. Sie operirten dabei vergleichsweise mit Tuchen von Sedan und von Elbeuf, mit Stoffen von verschiedener Feinheit, von verschiedener Art des Gewebes, mehr oder weniger grosse Kletten enthaltend, und sie fanden, dass die Grenzen der Säuremenge, der Temperatur etc., von denen an eine Beschädigung der Wolle einzutreten beginnt, von einer Probe zur anderen differiren, ohne jedoch beträchtliche Abweichungen darzubieten. Hieraus folgt, dass man bei allen Stoffen ohne Unterschied in gleicher Weise, nämlich unter Anwendung gewisser mittlerer Verhältnisse, verfahren, also dasselbe Säurebad und dieselbe Hitzkammer anwenden kann.

Die Verf. behandelten Proben eines und desselben Wollenstoffes mit Säurebädern, deren Zusammensetzung von $^1/_2$ Liter oder sogar noch weniger Säure bis zu 17 Liter Säure auf 100 Liter Wasser variirte. Die Proben wurden stark ausgerungen und in mehrere Reihen getheilt, welche dann verschiedenen Temperaturen ausgesetzt und mehr oder weniger lange der Wirkung der Wärme übergeben wurden. Die Resultate waren natürlich je nach der angewendeten Säuremenge, der Temperatur und der Dauer der Erhitzung sehr verschieden. Wenn man den Stoff z. B. 2 Stunden lang einer Temperatur von 110^0 C. aussetzt, so erhält man mit einem Bade, welches auf 100 Liter Wasser 2 Liter Säure enthält, gute Resultate, während, wenn man ein Bad von $^1/_4$ Liter Säure auf 100 Liter Wasser angewendet hat, die Kletten kaum angegriffen werden, nach Anwendung eines Bades von 17 Liter Säure auf 100 Liter Wasser dagegen der Stoff ganz verdorben wird, nach dem Erhitzen an den Rändern verkohlt erscheint und beim Waschen in Fetzen aus einander geht. Bei Anwendung einer und derselben Temperatur und einer und derselben Dauer des Erhitzens erhält man im Allgemeinen innerhalb gewisser Grenzen der Säuremenge gute Resultate; unterhalb der Minimalgrenze werden die Kletten nicht genügend verkohlt; oberhalb der Maximal-

grenze dagegen wird die Wolle beschädigt. Die angemessene mittlere Säuremenge variirt mit der Temperatur und der Dauer des Erhitzens, und zwar im entgegengesetzten Sinne. Die so behandelten Proben wurden erst mit heissem Wasser, dann mit alkalisch gemachtem Wasser gewaschen, in fliessendem Wasser gespült, in mehrere Reihen getheilt, und diese in folgenden Farben: Hellgrau, Stahlgrau, Graublau, Scharlach, Goldgelb, Grün und Kastanienbraun gefärbt, indem man zugleich nicht entklettete Proben als Muster in denselben Farben färbte. Die Farben, welche die entkletteten Proben annahmen, kamen im Allgemeinen den entsprechenden Farben der Musterproben um so näher, je geringer die Säuremenge, je niedriger die Temperatur und je kürzer die Zeit des Erhitzens beim Entkletten der Proben, auf denen sie sich befanden, gewesen war; sie waren übrigens unterhalb gewisser Grenzen normal und gleichmässig. Oberhalb dieser Grenzen waren die Farben blass und ohne Feuer, weniger gleichmässig und von anderen Nüancen, als die entsprechenden Musterfarben; dies war übrigens bei den verschiedenen Farben nicht in gleichem Maasse der Fall.

Die folgende Tabelle, in welcher die von den Verf. gefundenen Resultate zusammengefasst sind, giebt ziemlich bestimmt die Grenzen an, welche der Fabrikant nicht überschreiten darf, wenn er in den drei Beziehungen, welche in Betracht kommen, nämlich in Bezug auf die Zerstörung der Kletten, die Haltbarkeit des Stoffes und das Verhalten desselben beim Färben, gute Resultate erzielen will.

Temperatur der Hitzkammer	Menge von Säure (auf 100 Liter Wasser) bei zweistündigem Erhitzen	Menge von Säure (auf 100 Liter Wasser) bei halbstündigem Erhitzen
80° C.	$1^1/_2$ bis $4^1/_2$ Liter	3 bis 7 Liter
110° C.	1 „ 3 „	$1^1/_2$ „ $4^1/_2$ „
150° C.	$^1/_2$ „ 1 „	1 „ $1^1/_2$ „

Es ist merkwürdig, dass die Behandlung der Stoffe mit zu viel Säure ungeachtet des gründlichsten Waschens nach dem Entkletten den erwähnten ungünstigen Einfluss auf die Farben hat, welche die Stoffe beim nachherigen Färben annehmen. Bei den Proben, welche vor dem Entkletten mit Zinnsalzlösung behandelt waren, trat beim Färben etwas Aehnliches ein; die Farben auf denselben fielen ungleichmässig aus und zeigten andere Nüancen, als die Farben bei entsprechenden Proben, welche ohne vorausgegangene Behandlung mit Zinnsalzlösung entklettet waren, und dieser Einfluss machte sich selbst noch geltend, als man eine Zinnsalzlösung angewendet hatte, welche nur 1 Kilo Zinnsalz auf 100 Liter Wasser enthielt. Beim Zinnsalz rührt dieser Erfolg offenbar davon her, dass etwas davon oder vielmehr wohl etwas aus dem Zinnsalz entstandenes Zinnoxyd sich durch Molecularadhäsion mit der Wolle verbindet, und dadurch das Verhalten derselben zu den Farbstoffen verändert wird. Vielleicht findet bei der Schwefelsäure etwas Aehnliches statt (?); wenigstens ist es eine den Praktikern wohl bekannte Thatsache, dass die Wolle die Schwefelsäure in verhältnissmässig grösserer Menge

absorbirt, als das Wasser, und dass dieselbe ihr nur mit vieler Schwierigkeit durch Waschen wieder zu entziehen ist.

Im Vorstehenden sind die Hauptresultate der Versuche, welche die Verf. über das Entkletten der weissen, also noch nicht gefärbten Tuche — denn bei den meisten gefärbten Stoffen ist das Entkletten auf chemischem Wege nicht anwendbar, weil es die Farben sehr verdirbt — angestellt haben, mitgetheilt. Diese Resultate haben eine doppelte Bestätigung erhalten, wie nachstehend angegeben ist.

Die Verf. haben sich genau davon unterrichtet, auf welche Weise das Entkletten der Wolle in Sedan, Reims, Elbeuf etc. ausgeführt wird, und die Zahlen und sonstige Angaben hierüber, welche sie gesammelt haben, stimmen mit den von ihnen gefundenen Resultaten überein. Was im Besondern das Färben anbetrifft, so ist es zu jeder Zeit vorgekommen, dass einzelne Stücke die Farbe schlecht annahmen, aber seitdem man das Entkletten auf chemischem Wege in Anwendung bringt, kommen Misserfolge beim Färben häufiger vor, besonders bei gewissen zarten Farben, und haben schon zu vielen Streitigkeiten zwischen dem Färber und dem Entkletter (*épailleur*) Anlass gegeben. Aus dem oben Mitgetheilten ergiebt sich, dass diese Misserfolge zum Theil wohl einer schlechten Ausführung des Entklettens zuzuschreiben sind. Ein geeignetes Mittel, um in solchen Fällen zu entscheiden, an wem die Schuld liegt, dürfte vielleicht darin bestehen, dass man von dem Tuchstück vor dem Entkletten eine Probe abschneidet, dieselbe aber nachher an dasselbe anheftet und die Färbeoperationen mit durchmachen lässt, und dass man zuletzt nachsieht, ob das Stück dieselbe Farbe hat, wie die Probe. Violette in Lille hat ebenfalls eine Untersuchung über das Entkletten der Wolle ausgeführt und dabei besonders den Einfluss dieser Operation auf das Färben der Wolle in Betracht gezogen. Er stellte seine Versuche in einer grossen Färberei an und konnte also seine Proben allen gewöhnlichen Fabrikoperationen unterwerfen und besonders auch zusammen mit den Tuchstücken der Fabrik färben lassen. Die Verf. finden daher in dem Umstande, dass die von ihm gefundenen Resultate mit ihren Resultaten vollkommen übereinstimmen, eine werthvolle Bestätigung der letzteren.

J. L. Larcade[1]) schlägt zum Entfetten der Wolle die Anwendung von Gyps vor, mit welchem die Wolle in einer Trommel bewegt wird. M. Fesca[2]) beschreibt die Verwendbarkeit von Wollrückständen aus Tuchfabriken zur Düngung. Sanderson u. Comp.[3]) in Galashiels (Schottland) liessen sich die Anwendung von Seifenmischungen zum Einfetten der Wolle (für England) patentiren. Anstatt dass man die Wolle vor dem Krempeln mit Oel allein behandelt, wird eine aus einer Lösung von Kaliseife und Olivenöl bestehende Mischung

1) J. L. Larcade, Monit. de la teinture 5. Mai 1874; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 4 et 5 p. 228; Chemic. News 1874 XXX Nr. 780 p. 218.

2) M. Fesca, Dingl. Journ. CCXIII p. 175.

3) Sanderson u. Comp., Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 103; Polyt. Centralbl. 1874 p. 397.

oder auch eine Seifenlösung allein benutzt. Je nach der Art der zu behandelnden Wolle werden verschiedene Mengenverhältnisse genommen. Für englische und schottische Wolle nimmt man $^3/_4$ Unzen Seife in 3 Pfd. Wasser mit 18 bis 24 Unzen Oel auf 24 Pfd. Wolle; südamerikanische und australische Wollen (24 Pfd.) behandelt man mit einem aus 8 bis 10 Unzen Seife in 4 Pfd. Wasser und 16 bis 24 Unzen Oel bestehenden Bade. Eine gleiche Lösung dient für Wollen, die vor dem Krempeln gefärbt worden sind. Sind die Farben sogenannte „harte" und „trockene", so mag die Menge der zuzusetzenden Seife auf 14 Unzen und die Menge des Oeles auf 30 Unzen erhöht werden.

Landolt und Stahlschmidt[1]) (in Aachen) machen werthvolle Mittheilungen über die Reinigung der Abfallwässer der Tuchfabriken. Das preuss. Handelsministerium hatte die Genannten mit Abstattung eines Berichtes über die Hilfsmittel beauftragt, welche in Verviers und Aachen angewendet werden, um die in den Tuchfabriken und Wollwäschereien abfallenden Fabrikwässer unschädlich zu machen. Zu den fraglichen Abfallwässern gehören die Walkwasser und die ersten Spülwasser, welche ausser Seife sämmtliche löslichen Substanzen enthalten, welche bei der Färberei und Weberei den Tuchen einverleibt und von diesen nicht in unlöslicher Form, z. B. als Farbstoffe, zurückgehalten sind; ausserdem sind denselben noch mechanisch Wollfasern beigemengt. Je nach der Farbe der gewalkten Tuche sind die Walkwässer mehr oder weniger gefärbt, von hellgrau bis blauschwarz. Wenn dieselben längere Zeit sich selbst überlassen bleiben, so reagiren sie sauer, und es tritt unter Zersetzung derselben ein höchst unangenehmer Geruch, vornehmlich nach Schwefelwasserstoff, auf.

Die Verfahrungsweisen, welche in der Aachener Gegend angewendet werden, um Walkwässer zu Gute zu machen, sind zwei. Man kann sie zweckmässig bezeichnen als das Säureverfahren und das Kalkverfahren.

a) *Das Säureverfahren*, der Einfachheit wegen wohl am meisten angewendet, wird von den Tuchfabrikanten selbst nicht ausgeübt, vielmehr ist die Verwerthung der Wässer in die Hände besonderer Stearinsäurefabrikanten gelegt, welche die in den Tuchfabriken vorläufig abgeschiedenen Massen in besonderen Etablissements weiter verarbeiten. Bei diesem Processe wird das Walkwasser in den Tuchfabriken in Fässern, hölzernen Kästen von verschiedener, aber immerhin geringer Grösse aufgefangen und durch Schwefelsäure zersetzt. Die abgeschiedene, schwarze, sehr verunreinigte Wollfasern einschliessende Fettsäuremasse wird abgeschöpft und in Fässern nach den Stearinsäurefabriken gefahren; die schmutzige, salzhaltige Flüssigkeit jedoch in den Fluss abgelassen. In den Stearinsäurefabriken wird die Fettmasse zunächst abgepresst, wodurch Wollhaare und dergleichen zurückbleiben und hierauf in eisernen Blasen durch directes Feuer unter Beihilfe von überhitztem Wasserdampf der Destillation unterworfen, wodurch ein Gemenge von Olein-

1) Landolt u. Stahlschmidt, Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen 1874 p. 210; Deutsche Industriezeit. 1875 p. 23.

säure und festen Fettsäuren erhalten wird. Dasselbe wird durch kaltes und nachheriges warmes Pressen in Oleïnsäure und feste Fettsäuren geschieden, welche letzteren direct zum Kerzengiessen verwendet werden.

b) *Das Kalkverfahren*, welches schon vielfach zur Ausführung gekommen ist, jedoch scheinbar ohne besondern Erfolg, beruht auf der Unlöslichkeit der Kalkseife und demnach in der Zersetzung der Seifenwasser durch Aetzkalk oder Chlorcalcium. Dasselbe ist in Aachen von dem Fabrikanten Schwamborn zuerst und zwar mit grossem Erfolg ohne nennenswerthe Kosten eingeführt worden und erfreut sich einer stets wachsenden Aufnahme. Die Schwierigkeit der Ausführung lag anfangs in der Trennung der Kalkseife von der Flüssigkeit und in der Ueberführung der nassen Kalkseife in ein trockenes verwerthbares Produkt; beides ist jetzt auf einfache Weise erreicht. Die Walkwässer fliessen in der Schwamborn'schen Fabrik zunächst in ein gemauertes Sammelbassin von 250 Kubikcentim. Inhalt, welches durchschnittlich alle 14 Tage gefüllt ist. Aus diesem Behälter wird die Flüssigkeit durch eine Abflussrinne in ein tiefer gelegenes gleich grosses Bassin abgelassen; gleichzeitig aber aus einer Bütte die nöthige Kalkmilch in Form eines dünnen Strahles in die Abflussrinnen zugegeben. Der Boden des Zersetzungsbehälters ist aus drei Lagen Ziegelsteinen gebildet, von denen die unterste platt liegt, die mittlere auf die hohe Kante gestellt und die oberste wieder platt gelegt ist. Die beiden unteren Lagen Ziegelsteine sind durch einfaches Aneinanderlegen der Steine gebildet, die obere Lage jedoch ist mit gewöhnlichem Mörtel gemauert. In der einen Ecke des Zersetzungsbassins ist eine mit Löchern versehene Bretterwand angebracht, deren Oeffnungen zu Anfang mit Holzstöpseln verschlossen sind, die in dem Maasse, als später die Kalkseife sich aus der klaren Flüssigkeit absetzt, von oben nach unten entfernt werden, wodurch letztere durch eine hinter der Bretterwand angebrachte Oeffnung in einen Canal abfliesst.

Durch das Einströmenlassen der Kalkmilch in das in einem dicken Strahl abfliessende Walkwasser findet eine innige Mischung der beiden Flüssigkeiten und dadurch eine momentane Abscheidung der Kalkseife statt, welche sich so rasch absetzt, dass schon nach zwei Stunden die klare Lauge aus der obern Oeffnung abgelassen werden kann. Nach ein paar Tagen ist schliesslich ein fester Schlamm auf dem Boden zurückgeblieben, welcher durch Eintrocknen, ähnlich dem nassen Thone, unzählige feine Risse bekommt, welche sich stetig erweitern und der nassen Kalkseife Gelegenheit darbieten, die zurückgehaltene Lauge in diese abfliessen zu lassen, von wo aus dieselbe von dem porösen Boden des Behälters aufgenommen und entfernt wird. — Die zurückgebliebene nasse Kalkseife wird jetzt ausgestochen und unter einem Dach auf Brettergestellen getrocknet. In diesem Zustande stellt sie eine schieferartige, mehr oder weniger feste Masse dar, welche sich mit dem Messer gut schneiden und eben so leicht zerkleinern lässt. Die Zusammensetzung derselben ist natürlich verschieden je nach der Kalkmenge, welche angewendet wurde, und je nach der Menge der mechanisch beigemengten und der aufgelösten fremden Körper. — Zwei Analysen der Kalkseife, welche zu verschiedenen Zeiten erhalten wurden, gaben folgende Zahlen:

	I.	II.
Wasser	3,11 Proc.	22,60 Proc.
Kalk und Eisenoxyd	18,47 „	
Fettsäure	71,96 „	61,02 „
Haare, Schmutz, Farbstoff etc. .	6,46 „	16,30 „

Hieraus geht zunächst hervor, dass der Gehalt an Fettsäure bedeutend schwankt, hervorgerufen durch den sehr wechselnden Gehalt an Haaren, Schmutz, Farbstoff etc., dann aber auch, dass die Kalkseife im Moment der Entstehung befähigt ist, ein überraschend grosses Quantum suspendirter Körper einzuschliessen und mit abzuscheiden.

Der ganze Process hat in dem Aeussern viel Aehnlichkeit mit dem Scheiden des Rübensaftes durch Kalk und hat die grosse Wirksamkeit der gebildeten Kalkseife seiner Zeit Basset[1]) Veranlassung gegeben, Natronseife zum Präcipitiren des Kalkes, der Stickstoffkörper etc. in dem Rübensafte vorzuschlagen. Man kann in der That dem Walkwasser noch grosse Mengen von Farbstoff und unlöslicher Körper in Suspension beifügen und erreicht doch eine vollständige Klärung des Wassers. Die Kalkseife wird in Aachen an Privat-Gasanstalten zu 9 Mk. pro Ctr. verkauft. Im Gemenge mit Steinkohlen wird daraus ein vorzügliches Leuchtgas erzielt, welches fast nicht gereinigt zu werden braucht. Sicherlich wirkt hier der gebundene und überschüssige Kalk der Seife schon reinigend in den Gasgeneratoren, insofern er sich mit dem Schwefel der Steinkohlen verbindet. Wird die Kalkseife mit Salzsäure zersetzt, hierauf mit Aether oder Schwefelkohlenstoff behandelt und alsdann abfiltrirt, so bleiben nach dem Verdampfen der Lösungsmittel die Fettsäuren in einem Zustand zurück, welcher eine sofortige Verwendung derselben zur Seifenfabrikation gestattet wird. Die Wiedergewinnung der Fettsäure mit Hilfe des Schwefelkohlenstoffes dürfte um so weniger Schwierigkeiten bieten, als dieses Lösungsmittel ganz in derselben Weise zur Extraction von Oelsamen etc. schon längere Zeit in Gebrauch ist. Es unterliegt nun keinem Zweifel, dass auch die Wollschweisswässer nach dem Kalkverfahren zu Gute, resp. unschädlich gemacht werden können und dass es sich für diejenigen Tuchfabriken, welche die rohen Wollen selbst waschen, empfiehlt, die Schweisswässer gleichzeitig mit den Walkwässern zu verarbeiten.

Was nun die Frage betrifft, welchem Verfahren der Verarbeitung der Wässer der Vorzug gebührt, dem Säure- oder dem Kalkverfahren, so ist, gestützt auf die Versuche im Grossen, dann auch in Betreff der Einrichtungen, ganz entschieden dem Kalkverfahren das Wort zu reden. Bei dem Säureverfahren werden zwar die Fettsäuren abgeschieden, allein man muss hier nach Aussage der Praktiker einen Ueberschuss von Schwefelsäure anwenden und das ganze Quantum der Flüssigkeit durch directen Dampf erhitzen, wodurch dasselbe kostspielig wird. Dabei werden die organischen Körper, welche sich in Suspension befinden, nur zum geringen Theil entfernt, die gelösten Substanzen, wie Farbstoffe, Metallsalze etc. bleiben ganz in den wässerigen Flüssigkeiten. Lohnend ist diese Gewinnungsmethode jedoch

1) Vergl. Basset's Verfahren, Jahresbericht 1857 p. 275 und C. Stahlschmidt's kritische Bemerkungen über dasselbe Jahresbericht 1858 p. 310.

immer noch, indem z. B. der Reingewinn in der Bockmühl'schen Fabrik in Düsseldorf sich auf ca. 2400 bis 3000 Mk. pro Jahr beziffert. Einfacher, lohnender und dem Zwecke vollständig entsprechend ist das Kalkverfahren; man scheidet ohne erhebliche Gewinnungskosten die schmutzigen Laugen in ein werthvolles Produkt und in eine klare alkalische Lauge, welche einer fernern Zersetzung nicht mehr unterworfen ist und daher zu einer Entwickelung schädlicher Gase nicht mehr Veranlassung geben kann. Die Gewinnungskosten der Kalkseife abgerechnet, werden in der Schwamborn'schen Fabrik in runder Zahl 30 Proc. des Werthes der gebrauchten Seife wieder gewonnen. Es ist dies ein Factum, welches in jeder Beziehung befriedigen muss und welches klar darlegt, dass die Methode überall angewendet zu werden verdient. Zur Ausführung derselben brauchen die Sammel- und Präcipitationsbehälter nicht von der Grösse der beschriebenen zu sein, man kann vielmehr dieselben kleiner machen und den Process dafür öfters ausführen. Die Abscheidung der Kalkseife geht, wie schon erwähnt, schnell von Statten und eben so rasch erfolgt die Klärung der Lauge. In denjenigen Fabriken, in welchen die Wolle gewaschen und gefärbt wird oder mit denen eine Stückfärberei verbunden ist, können alle Abflusswässer mit den Walkwässern vermischt und dann durch Kalk gefällt werden.

Die Abflusswässer aus den Färbereien werden in der Aachener Gegend nicht gereinigt, man lässt sie vielmehr direct in die Flüsse laufen. Versuche, welche die Verf. mit Wasser aus der Wurm angestellt haben, ergaben, dass zwar durch Kalkzusatz unter Klärung des Wassers ein Niederschlag entsteht, welcher die Oxyde der gelösten Metallsalze enthält, dass aber auf der andern Seite dieser Niederschlag sich nur sehr langsam absetzt, wodurch diese Methode für die Praxis unausführbar sein wird. Die Abflusswässer von Wollwäschereien wollen Daudenart & Verbert[1]) (in Brüssel) in der Weise verarbeiten, dass sie dieselben mit Aetzbarytlösung versetzen, so lange noch ein Niederschlag entsteht, nach dem Absetzen die klare Lösung abdampfen und den Rückstand calciniren, wobei ein Gemisch von Potasche mit etwas Chlorkalium erhalten wird. Aus dem die Fettsäuren enthaltenen Niederschlag werden diese Säuren durch Salzsäure abgeschieden, gewaschen und ausgepresst. Die Chlorbariumlösung wird mit Magnesiahydrat versetzt und in die Mischung Kohlensäure bis zur vollständigen Fällung des Baryt eingeleitet; der kohlensaure Baryt wird schliesslich durch Calciniren mit Kohle in Aetzbaryt umgewandelt.

Baumwolle und Leinen.

Zur Erkennung von Baumwolle in leinenen Geweben benutzt R. Böttger[2]) die Eigenschaft der Leinenfaser, dass diese sich beim Ein-

1) Daudenart und Verbert, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 3 p. 143; Dingl. Journ. CCXIII p. 362; Polyt. Centralbl. 1874 p. 795; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 258.

2) R. Böttger, Jahresbericht der phys. Ver. zu Frankfurt a/M. 1872/73 p. 20; Polyt. Centralbl. 1874 p. 861; Chem. Centralbl. 1874 p. 379.

tauchen in eine alkoholische Lösung von Rosolsäure, hierauf in eine concentrirte wässerige Lösung von kohlensaurem Natron und bei schliesslichem mehrmaligen Auswaschen mit concentrirter Sodalösung schön rosa färbt, während die Baumwollfaser ungefärbt bleibt. Es genügt hierzu ein einige Centimeter breiter, zuvor durch Waschen von seiner Appretur befreiter, hierauf wieder getrockneter und von drei Seiten bis auf einige Millimeter ausgezupfter Leinwandstreifen.

Die Einwirkung von Alkalien auf Baumwolle und Flachs wurde von P. Jeanmaire[1]) untersucht. Baumwolle oder Flachs, welche mit Chromsäure, einer Mischung von chromsaurem Kali und einer Säure oder übermangansaurem Kali imprägnirt und nach eingetretener Reduktion der Chromsäure oder Uebermangansäure gewaschen worden sind und welche in diesem Zustande keine sichtbare Veränderung zeigen, verlieren nach dem Verf. sehr an Festigkeit, wenn man sie mit irgend einer alkalischen Flüssigkeit behandelt. Man kann den Versuch z. B. machen mit einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali, die pro Liter 10 Grm. dieses Salzes enthält und mit Schwefelsäure angesäuert ist. Man taucht in dieselbe ein Baumwollgewebe und lässt dasselbe einige Zeit darin oder man kann es auch sogleich wieder herausnehmen und der Luft aussetzen, bis es nicht mehr gelb ist, sondern die grünliche Farbe des Chromoxydsalzes (welches beim Waschen herausgeht) zeigt. Nachdem man es dann gewaschen hat, bringt man es in Wasser, welches mit einem kohlensauren oder kaustischen Alkali oder auch nur mit Seife alkalisch gemacht und auf 50 bis 60° C. erwärmt ist. Man bemerkt dann bald die nachtheilige Veränderung der Faser, welche um so schneller auftritt, je concentrirter die Lauge ist, in sehr schwachen Lösungen (z. B. einer Ammoniaklösung von 1 : 1000) aber erst mit der Zeit bemerkbar wird. Es ist für die Reaktion nicht nöthig, dass die oxydirend wirkende Flüssigkeit sauer ist. So bewirkt eine schwache, mit ein wenig Alkali versetzte Lösung von übermangansaurem Alkali, wenn man das Gewebe in dieselbe taucht, darauf einige Augenblicke an der Luft liegen lässt (oder statt dessen in ein Säurebad bringt) und dann wäscht, eine Schwächung desselben, welche zunimmt, wenn man das Gewebe nachher mit einer alkalischen Flüssigkeit behandelt. Die Reaktion findet auch, obschon viel weniger kräftig, statt, wenn man eine Mischung von Ferridcyankalium (rothem Blutlaugensalz) und Alkali als oxydirend wirkendes Agens anwendet. Die nachtheilige Veränderung des Leinenzeuges, welche man manchmal wahrnimmt, wenn dasselbe mehrere Male mit Seife oder Lauge behandelt ist, so wie gewisse unangenehme Erscheinungen beim Bleichen rühren von einer ähnlichen Reaktion her. Wenn man ein Gewebe, auf welchem chromsaurer Baryt oder chromsaures Bleioxyd fixirt ist, ein Bad passiren lässt, das Schwefelsäure oder eine andere Säure, welche die Chromsäure zu verdrängen im Stande ist,

---

1) P. Jeanmaire, Bullet. de la soc. ind. de Mulhouse 1873 Aout p. 334; Chemic. News 1874 XXIX Nr. 751 p. 174; Dingl. Journ. CCXI p. 403; Polyt. Centralbl. 1874 p. 144; Chem. Centralbl. 1874 p. 207; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 96.

enthält, so kann dies auch durch eine solche Reaktion nachtheilig wirken. Jeanmaire vermuthet, dass aus der vegetabilischen Faser, indem sie oxydirt (oder ihr Wasserstoff entzogen wird), ein neuer Körper entsteht, welcher unter dem Einflusse eines Alkali desorganisirt wird. Mittelst dieses Verhaltens der Faser kann man übrigens erkennen, ob ein Weiss oder Gelb auf einem Grunde von Küpenblau durch Anwendung einer Reservage oder durch Aufdrucken einer Säure auf das mit chromsaurem Kali imprägnirte Gewebe erzeugt ist. Im letzten Falle wird nämlich das Gewebe, wenn man es in eine alkalische Flüssigkeit taucht, an den weissen Stellen mürbe. Wenn das Aetzen jedoch mit Ferridcyankalium und Alkali geschehen ist, so tritt ein solcher Erfolg nicht ein, weil die Wirkung dieser Stoffe eine verhältnissmässig sehr langsame ist.

Im 71. Hefte des österreichischen officiellen Ausstellungsberichtes bringt Jul. Wiesner[1]) eine kritische Schilderung der neueren Gespinnstfaserstoffe, wie sie 1873 in Wien aufgetreten sind.

Seide.

K. H. Ulrichs[2]) (in Stuttgart) hat seine Mittheilungen über Seide und Seidengewebe von der Raupe Yamamaya Cynthia und Pernyi[3]) fortgesetzt.

Ueber die Beschwerung der Seide mit schwefelsaurem Baryt bringt Chevalier[4]) einige Notizen.

Farbstoffe, Färberei und Zeugdruck.

a) *Vegetabilische und animalische Farbstoffe.*

A. Rosenstiehl[5]) veröffentlichte die Resultate seiner Untersuchungen über die Farbstoffe des Krapps. Seit der Publication der Arbeiten von Schützenberger und Schiffert[6]) über das Purpurin des Handels wird allgemein angenommen, dass der Krapp vier Farbstoffe enthalte, nämlich

---

1) Jul. Wiesner, Officieller Ausstellungsbericht; Wien 1874 Heft 71; (daraus in Deutsche Industriezeit. 1874 p. 304; Dingl. Journ. CCXIII p. 525; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1161; Chem. Centralbl. 1875 p. 9).

2) K. H. Ulrichs, Dingl. Journ. CCXII p. 438, CCXIII p. 535; Polyt. Centralbl. 1874 p. 734, 927, 1438.

3) Vergl. Jahresbericht 1872 p. 646; 1873 p. 758.

4) Chevalier, Reimann's Färber-Zeitung 1874 Nr. 13; Polyt. Centralbl. 1874 p. 540.

5) Jahresbericht 1864 p. 558; 1865 p. 646.

6) A. Schützenberger und Schiffert, Compt. rend. LXXIX p. 680; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 12 p. 571; Dingl. Journ. CCXIV p. 485; Chem. Centralbl. 1874 p. 692; Chemic. News 1874 XXX Nr. 783 p. 242; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1360.

Alizarin, Pseudopurpurin, Purpurin und ein Hydrat desselben. Der Verf. hat diese Stoffe nur dargestellt, um von der Rolle, welche sie in der Färberei spielen, Rechenschaft zu geben. Im Laufe dieser Arbeit konnte er constatiren, dass die beiden zuletzt genannten Farbstoffe sich unter den Umständen der industriellen Arbeit auf Kosten des Pseudopurpurins bilden; er wurde nach und nach dazu geführt, die Produkte der Reduktion des Purpurins zu studiren, dasselbe aus diesen Produkten wieder zu erzeugen, und endlich zwei Isomere dieses Körpers zu erhalten, von denen der eine demselben durch seine Färbeeigenschaften sehr nahe steht und durch totale Synthese, indem man von der Benzoesäure ausging, erhalten wurde. Der Verf. beschäftigt sich aber für jetzt nur mit den Farbstoffen des Krapps.

1) Das nach den in den Handbüchern über Chemie beschriebenen Verfahrungsarten dargestellte Alizarin ist nicht rein. Man muss es nach der Sublimation viele Male aus Alkohol krystallisiren lassen, bis zwei auf einander folgende Mutterlaugen sich bei einem Färbeversuche als vollkommen identisch ausweisen. Um diese Operationen abzukürzen, erhitzt der Verf. das käufliche Alizarin einige Stunden lang mit Wasser, dem eine kleine Menge kaustisches Alkali zugesetzt ist, auf 200° C. Die fremden Substanzen werden dabei gänzlich zerstört, das Alizarin dagegen nur zum Theil; das rohe Produkt dieser Operationen wird dann durch Krystallisationen gereinigt.

Das reine Alizarin, in destillirtem Wasser vertheilt, färbt gebeiztes Gewebe sehr unvollkommen; man erlangt die Sättigung der Beizen nur dann, wenn man dem Färbebad eine wässerige Lösung von kohlensaurem Kalk hinzufügt; die Wirkung ist am grössten, wenn die Menge des Calciums einer Verbindung des Alizarins mit 1 Atom Calcium (*combinaison monocalcique*) entspricht. Ein grösserer Zusatz von Kalk ist nachtheilig, weil er zur Bildung eines Lackes mit 2 Atomen Calcium Anlass giebt, welcher nicht färbt. Die Kohlensäure zersetzt diesen Kalklack leicht. Die Thonerdebeizen nehmen (auf nicht geöltem Gewebe) eine viel mehr violette Nüance an, als mit dem nach den bekannten Methoden dargestellten Alizarin; es ist das 0 oder 1 Violettroth der chromatischen Kreise von Chevreul, welches von der Farbe, die man Krapproth nennt, sehr entfernt ist. Die Eisenbeizen nehmen eine Farbe an, welche dem Verf. dem „1 *violet bleu* $^1/_{10}$ *ou* $^2/_{10}$ *de rabat*“ von Chevreul nahe zu stehen scheint. Diese besondere Nüance von Violett (welche sehr gesucht ist), die Widerstandsfähigkeit der Farben gegen das Licht und gegen kochendes Seifenwasser und das Verhalten beim Färben unter Anwendung von destillirtem Wasser unterscheiden das Alizarin von den anderen Farbstoffen des Krapps.

2) Das von Schützenberger und Schiffert entdeckte Pseudopurpurin bildet mit dem Alizarin den grösseren Theil des im Krapp enthaltenen Farbstoffes. Es färbt nur in destillirtem Wasser. Eine Quantität von kohlensaurem Kalk, welche einem Lack mit 1 Atom Calcium entspricht, verwandelt es gänzlich in eine unlösliche Verbindung, die von Kohlensäure nicht mehr zersetzt wird. Die Thonerdebeizen färben sich in Nüancen, welche den vom Alizarin hervorgebrachten Nüancen nahe stehen; die Eisenbeizen färben sich violettgrau („5 Violettblau $^3/_{10}$ oder $^4/_{10}$“); diese Farben unterscheiden sich

von denen, welche die anderen Farbstoffe des Krapps hervorbringen, dadurch, dass sie Passagen in Seifenbädern, weit entfernt sie zu beleben, sie vielmehr rasch verderben.

Das Pseudopurpurin ist ein sehr unbeständiger Körper; kochender 90procentiger Alkohol verwandelt es, eben so wie kochendes destillirtes Wasser, in dem Zeitraum von drei Stunden in ein Gemenge von Purpurin und dem Hydrat desselben. Vergleicht man die Formeln dieser beiden Körper, $C_{14}H_8O_6$ (Pseudopurpurin) und $C_{14}H_8O_5$ (Purpurin), so sieht man, dass das Wasser und der Alkohol eine wahre Reduktion bewirken, welche, besonders bei Anwendung von Wasser, nur auf Kosten eines Theiles des Pseudopurpurins selbst stattfinden kann. Die Reduktion geht sogar noch weiter: es bildet sich immer und gleichzeitig eine kleine Menge von Purpuroxanthin $C_{14}H_8O_4$, einer mit dem Alizarin isomeren Verbindung; es findet also eine Wegnahme von 2 Atomen Sauerstoff statt, ohne dass ein fremder reducirend wirkender Körper zugegen ist. Diese merkwürdige chemische Wirkung kann bei einer Temperatur unter 100° C. auftreten, wenn man mit dem rohen Pseudopurpurin oder mit (vorher gewaschenem) Krapp bei Gegenwart von angesäuertem Wasser oder einer wässerigen Alaunauflösung, welche ein gutes Lösungsmittel dieser Substanz ist, operirt. Es ist wahrscheinlich, dass in diesem Fall einer der Bestandtheile des Krapps die Reduktion bewirkt.

3) Nach dem Vorstehenden kann das Pseudopurpurin in den für den Handel bestimmten Erzeugnissen aus Krapp, welche die Einwirkung von angesäuertem heissen Wasser erlitten haben, wie dem Garancin, dem Garanceux und den verschiedenen Krappextracten, nicht mehr vorhanden sein. Man findet es wirklich nur in dem Krapp, den Krappblumen und dem nach dem Verfahren von E. Kopp dargestellten (nicht umgewandelten) käuflichen Purpurin. Es ist stets von den Produkten seiner Reduktion, dem Purpurin, dem Hydrat desselben und dem Purpuroxanthin, welche auf seine Kosten gebildet sind, begleitet. Das Pseudopurpurin spielt wegen der Leichtigkeit, mit welcher es einen unlöslichen Kalklack bildet, und wegen seiner geringen Widerstandsfähigkeit gegen die beim Aviviren angewendeten Stoffe keine Rolle in der Färberei. Es wird nur durch seine Umwandlung in Purpurin nützlich. Die Industrie hat es aber doch sich zu Nutze gemacht: es ist das Pseudopurpurin, welches den Farbstoff des „Krapplacks" bildet, der ein so lebhaftes Rosa giebt und lange vor der Entdeckung des Alizarins angewendet wurde.

4) Das Purpurin wurde von Schützenberger und Schiffert auf die Weise dargestellt, dass sie Pseudopurpurin mit Alkohol auf 200° C. erhitzten, oder dass sie es sublimirten. In diesen beiden Fällen wird ein erheblicher Theil der Substanz zerstört. Oben ist angegeben, dass diese Umwandlung unter viel weniger energisch wirkenden Umständen und mit einem geringeren Verluste von Substanz vor sich gehen kann. Das Purpurin färbt die Beizen leicht in destillirtem Wasser; der Zusatz einer dem Lack mit 1 Atom Calcium entsprechenden Menge von aufgelöstem kohlensauren Kalk schadet nicht; aber ein grösserer Kalkzusatz bedingt die Bildung eines unlöslichen Lackes mit 3 Atomen Calcium, welcher nicht mehr färbt, und

welchen die Kohlensäure mit ausserordentlicher Langsamkeit zersetzt. Die Nüancen, welche das Purpurin liefert, weichen von denjenigen, welche man mit den beiden vorerwähnten Farbstoffen erhält, sehr ab. Die Thonerde färbt sich in 4 Violettroth; das Roth ist fast eben so violett und lebhafter, als das mit Alizarin erzeugte Roth; das Eisenmordant erscheint gefärbt in „2 *violet bleu* $^3/_{10}$ *de rabat*“. Diese Farben sind nicht beständig; das Roth verliert bei den Operationen des Avivirens und Seifens den violetten Ton; es wird das 0 oder 1 Roth der chromatischen Tafeln; es besitzt viel Feuer; das Violett verliert seine Kraft und wird matter.

5) Der Verf. hat das Hydrat des Purpurins (Schützenberger's orangerothen Farbstoff) erhalten, indem er eine Lösung von Purpurin in einem Alkali oder in Alaunwasser mit einer Säure fällte. Diese Substanz verhält sich gegen kalkhaltiges Wasser, wie das Purpurin. Die Nüancen, welche sie beim Färben giebt, kommen denen des Purpurins, wenn dasselbe die Einwirkung der Seifenbäder erlitten hat, nahe. Die Dinge gehen so vor sich, als ob die Umwandlung des Purpurins in wasserhaltiges Purpurin auf dem Gewebe selbst stattfände. Das mit diesen beiden Farbstoffen erzeugte Roth und Rosa ist eben so ächt, wie das mit Alizarin erzeugte, widersteht aber der Einwirkung des Sonnenlichtes weniger.

6) Die im Vorstehenden angegebenen Thatsachen erklären das, was bei den Operationen des Färbens und des Avivirens der Krappfarben vorgeht. Der Verf. lässt sich hier auf eine weitere Erörterung dieses Gegenstandes nicht ein, bemerkt aber, dass das Roth und das schöne Rosa, welche man mit Krappblumen fabricirt, mit Alizarin allein nicht erhalten werden können. Die Mitwirkung des Purpurins oder seines Hydrates ist unerlässlich. Der Verf. hat alle Nüancen, welche man mit Krapp oder den im Handel vorkommenden Erzeugnissen aus Krapp darstellt, mit Gemengen von Alizarin und Purpurin reproduciren können, und umgekehrt hat die Analyse verschiedener Proben von Roth und Rosa, welche als schöne Muster angesehen werden, ihm die Gegenwart dieser beiden Farbstoffe in denselben erwiesen.

7) Indem man auf Pseudopurpurin und Purpurin die verschiedensten Reduktionsmittel wirken lässt, erhält man niemals Alizarin, sondern eine mit demselben isomere Verbindung, das Purpuroxanthin, auf welche der Verf. bald zurückkommen wird.

Die Versuche des Verf. bestätigen in dieser Beziehung die schon älteren Resultate von Schützenberger. Die von einigen Chemikern, namentlich von Bolley, angenommene Umwandlung des Purpurins in Alizarin unter der Einwirkung von Wärme gelang dem Verf. niemals, obschon er sie unter verschiedenen Umständen zu bewirken suchte. Die erwähnte irrthümliche Annahme rührt davon her, dass ein Gemenge von Alizarin und Purpurin, in welchem das letztere vorherrscht, im Wesentlichen so färbt, wie das reine Purpurin, dass aber unter der Einwirkung der Wärme das Mengenverhältniss sich ändert, indem ein Theil oder die ganze Menge des Purpurins zerstört wird, und dass in Folge dessen nachher die Gegenwart des Alizarins erkannt werden kann.

A. Rosenstiehl[1]) berichtet ferner über die Synthese des Purpurins und einiger analogen Farbstoffe. Schützenberger und Schiffert haben bei der Untersuchung des käuflichen Purpurins eine Substanz von gelber Farbe entdeckt, welche mit Alaun gebeizte Zeuge schmutzig orangegelb färbt und die Zusammensetzung des Alizarins oder eines Hydrüres desselben besitzt. Schützenberger hat ferner beobachtet, dass dieser Körper, den er Purpuroxanthin nennt, aus Purpurin entsteht, wenn man dasselbe mit Jodwasserstoffsäure oder einer alkalischen Zinnoxydlösung behandelt. Der Verf. beschreibt im Folgenden einige über diesen Körper angestellte Beobachtungen.

1) Man erhält das Purpuroxanthin leicht, wenn man gewöhnlichen Phosphor auf eine alkalische Lösung von Purpurin einwirken lässt. Letzteres löst sich ohne Gasentwickelung, und die Reduktion ist in wenigen Minuten vollendet; die Farbe der Lösung geht aus Violettroth in Roth und zuletzt in Braun über. Man giesst das Produkt in angesäuertes Wasser, sammelt den flockigen Niederschlag, wäscht ihn aus und trocknet ihn. So erhält man fast die theoretische Ausbeute. Durch Filtriren der alkoholischen Lösung dieses Farbstoffes durch Thierkohle und Zusatz von Wasser erhält man das Purpuroxanthin in Form eines krystallinischen, lebhaft gelben Pulvers; es sublimirt leicht in Form orangegelber Nadeln, welche Aehnlichkeit mit reinem Alizarin besitzen; in Alkohol, Essigsäure und Benzol löst es sich leicht; durch Wasser wird es aus seiner alkoholischen Lösung in Form einer durchscheinenden Gallerte gefällt, welche sich allmälig zu Flocken verdichtet. In Alkalien löst es sich mit schön rother Farbe. Sein Kalk- und sein Barytsalz lösen sich in siedendem Wasser mit orangerother Farbe. Von Alaunlösung wird es bei Siedhitze aufgelöst, und es scheidet sich beim Abkühlen fast vollständig wieder ab. Die Zusammensetzung ist $C_{14}H_8O_4$. Es ist sonach mit dem Alizarin isomer und wahrscheinlich mit dem Alizarin von Rochleder identisch.

2) Wenn man bei 127° siedende Jodwasserstoffsäure und gewöhnlichen Phosphor mit dem Purpuroxanthin erhitzt, so erhält man zuerst eine mehr grüngelbe Substanz, welche aus Benzol in prächtigen Blättchen krystallisirt. Die alkalische Lösung derselben ist braun und oxydirt sich an der Luft, indem wieder Purpuroxanthin entsteht. Sie färbt Thonerdemordant ungefähr wie Quercitron und gab bei der Analyse Zahlen, welchen die Formel $C_{14}H_{10}O_4$ oder $C_{14}H_{12}O_4$ entspricht. Durch verlängerte Einwirkung der Jodwasserstoffsäure unter den angegebenen Bedingungen erhält man Anthracen und seine beiden Hydrüre; dagegen konnte der Verf. unter den Produkten dieser Reaktion kein Phenanthren finden. Mit Zinkstaub erhitzt, giebt das Purpuroxanthin Anthracen.

3) In siedender alkalischer Lösung fixirt das Purpuroxanthin 1 Atom Sauerstoff, und es entsteht wieder Purpurin. Dieses ist identisch mit dem

---

1) A. Rosenstiehl, Compt. rend. LXXIX p. 764; Chemic. News 1874 XXX Nr. 782 p. 240; Chem. Centralbl. 1874 p. 693; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1498; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1547.

aus Krapp erhaltenen. Die Synthese des Purpurins ist somit auf die eines Isomeren des Alizarins zurückgeführt.

4) Der Verf. hat die Versuche von de Lalande wiederholt und dabei in der That Purpurin erhalten, welches mit dem Purpurin aus Krapp und mit dem durch Oxydation des Purpuroxanthins erhaltenen Purpurin identisch war.

Dieses künstliche, durch Oxydation des Alizarins erhaltene Purpurin giebt durch Reduktion nicht Alizarin, sondern dessen Isomeres, das Purpuroxanthin, welches nach der Oxydationsmethode von de Lalande wieder Purpurin erzeugt. Es ist also durch diese Untersuchung und durch die von de Lalande festgestellt, dass zwei isomere Substanzen durch Oxydation Purpurin geben, während umgekehrt die Reduktion des letzteren nur eines dieser Isomeren erzeugt, und zwar dasjenige, welches keine färbenden Eigenschaften besitzt. Wie der Verf. in seiner früherern Abhandlung anführte, hat auch Schützenberger sowohl wie er selbst vergebens versucht, das Alizarin unter den Reduktionsprodukten des Purpurins aufzufinden. Man kann aus dem Obigen schliessen, dass dieser Körper drei Hydroxyle enthält, von denen das eine das Alizarin, das andere das Purpuroxanthin charakterisirt, und das dritte den beiden anderen Isomeren gemeinschaftlich ist.

5) Der Verf. hat die oxydirende Einwirkung alkalischer Lösungen auf zwei andere Isomere des Alizarins, die Chrysophansäure und das Anthraflavon, studirt. Der erstgenannte Körper, mit einer concentrirten alkalischen Lösung auf 195^0 erhitzt, verwandelt sich in eine Substanz, welche die färbenden Eigenschaften der Krappbestandtheile besitzt; sie ist viel löslicher in verdünntem Alkohol, als Chrysophansäure, und scheidet sich aus einer solchen Lösung als krystallinisches, dunkelrothes Pulver aus; ihre alkalische Lösung ist etwas mehr violett, als die des reinen Alizarins; sie färbt Thonerdemordant granatroth, Eisenmordant blaugrün, und diese Farben widerstehen der Einwirkung des siedenden Wassers. Seinem Ursprunge zufolge würde dieser Körper ein Isomeres des Purpurins sein. Das Anthraflavon erinnert nach der Beschreibung, welche Barth und Sennhofer[1]) davon gegeben haben, sehr an das Purpuroxanthin. Die genannten Chemiker geben an, dass, wenn man es in einer alkalischen Lösung erhitzt, diese sich stark violett färbt; aber sie haben die Operation nicht in diesem Zeitpunkte unterbrochen und in Folge dessen die Produkte dieser Reaktion auch nicht isolirt. Dieselben färben im rohen Zustande Thonerdemordants wie Krapp, in den gleichen Farbentönen und mit derselben Aechtheit; sie geben mit Alaunlösung eine rothe Flüssigkeit, welche aber nicht die schöne Fluorescenz des Purpurins besitzt. Dieses Rohprodukt besteht aus zwei verschiedenen Körpern, von denen der eine in Benzol löslich ist und die Beizmittel wie das Alizarin färbt, sich aber durch seine Löslichkeit in Alaun von demselben unterscheidet; der andere färbt die Thonerdemordants wie das Purpurin, unterscheidet sich aber von demselben durch seine geringe Löslichkeit in Benzol und in Alaunlösung, sowie durch seine grosse Löslichkeit in Alkohol. Sonach liefert das dem

1) Barth und Sennhofer, Annalen der Chem. und Pharm. CLXX p. 100.

Alizarin isomere Anthraflavon bei der Oxydation zu gleicher Zeit zwei Farbstoffe, welche nach ihrem Ursprunge Isomere des Purpurins sein könnten. Der Verf. hat diese verschiedenen Körper mit dem von Auerbach im künstlichen Alizarin „für Roth" entdeckten Isopurpurin verglichen, und gefunden, dass dieses mit keinem derselben identisch ist.

6) Ausser den in dieser Notiz erwähnten vier Isomeren des Alizarins existirt noch ein fünftes, das Chinizarin von Grimm. Ebenso, wenn man die aus diesen Substanzen entstehenden Oxydationsprodukte, welche sämmtlich analoge Farbstoffe sind, als isomer annimmt, so würde man jetzt fünf Körper von der Zusammensetzung des Purpurins erkennen. Die Isomerie rührt offenbar von der verschiedenen Stellung der Gruppen HO her, und es lassen sich gegenwärtig zwei Klassen dieser Isomeren unterscheiden. Das Anthrachinon, von dem sie deriviren, $C_6H_4 \cdot C_2O_2 \cdot C_6H_4$, enthält zwei Mal die Gruppe C_6H_4; die eine dieser Klassen würde nun dadurch entstehen, dass alle HO in der einen Gruppe C_6 enthalten sind, während bei der anderen Klasse die HO in beide Gruppen C_6 vertheilt sind. Zur ersten Klasse gehören das Pseudopurpurin, welches $C_8H_4O_2 \cdot C_6(HO)_4$ ist, das Purpurin $C_8H_4O_2 \cdot C_6H(HO)_3$, das Alizarin und das Purpuroxanthin $C_8H_4O_2 \cdot C_6H_2(HO)_2$; denn alle diese Verbindungen geben durch Oxydation Phtalsäure $C_8H_4 \cdot O_3$, welche die eine Gruppe C_6H_4 intact enthält. Zu dieser Klasse gehört auch das Chinizarin, welches durch Einwirkung von Phtalsäure auf Hydrochinon entsteht. Zur zweiten Klasse dagegen sind zu rechnen: 1) das Anthraflavon und die Farbstoffe, welche der Verf. daraus durch Oxydation dargestellt hat; dasselbe ist das Resultat der reciproken Wirkung zweier Moleküle Oxybenzoesäure unter Elimination von Wasser:

$$2C_6H_4(HN) \cdot COHO - 2H_2O = C_6H_3(HO) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_3(HO);$$

2) das Anthrachryson, durch einen ähnlichen Process aus der Dioxybenzoesäure, $C_6H_2(HO)_2 \cdot C_2O_2 \cdot C_6H_2(HO)_2$, entstehend; 3) das Rufiopin, von Liebermann und Chojnacki aus der Opiansäure erhalten; 4) die Rufigallussäure, welche von der Trioxybenzoesäure oder Gallussäure, $C_6H \cdot (HO)_3 \cdot C_2O_2 \cdot C_6H \cdot (HO)_3$, derivirt.

Noch ein anderes Resultat scheint aus diesem vergleichenden Studium sich zu ergeben, nämlich: damit ein Anthrachinonderivat ein Farbstoff sei, ist es nöthig, dass dieselbe Gruppe C_6H_4 wenigstens zwei Mal die Gruppe HO enthalte; allein diese Bedingung genügt nicht, weil von den Isomeren des Alizarins nur dieses und das Chinizarin Beizmittel färben; sobald aber 3H vertreten sind, erhält man Substanzen, deren Farben der Einwirkung von Seife widerstehen; das Purpurin, $C_6H_4 \cdot C_2O_2 \cdot C_6H(HO)_3$, und die Rufigallussäure, $C_6H(HO)_3 \cdot C_2O_2 \cdot CH_6(HO)_3$, sind die Typen der Constitution dieser Materien.

F. de Lalande[1]) bespricht ebenfalls die Synthese des Purpu-

1) F. de Lalande, Compt. rend. LXXIX p. 669; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 8 et 9 p. 425; Nr. 12 p. 541; Chemic. News 1874 XXX Nr. 779 p. 207; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1498; Chem. Centralbl. 1874 p. 660; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1545; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 498.

rins. Der Verfasser liess ein versiegeltes Packet eröffnen, welches er am 29. Juni 1874 der Pariser Akademie übergeben hat. Der Inhalt ist folgender. Verschiedene Ursachen haben den Verf. zu der Ansicht veranlasst, dass das Purpurin nicht, wie man meist annimmt, das Trioxyanthrachinon ist und dass das Sauerstoffatom, welches es mehr enthält als das Alizarin, nicht einer Hydroxylgruppe angehört, sondern vielleicht durch einfache Oxydation in das Molekül des Alizarins eingeführt sein kann. Er hat deshalb Alizarin, welches völlig frei von Purpurin war, unter verschiedenen Umständen mit oxydirenden Substanzen behandelt, und es ist ihm in der That gelungen, Purpurin auf diesem Wege synthetisch zu erzeugen. Zu 8 bis 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure setzte er 1 Theil trocknes pulverisirtes Alizarin und 1 Theil trockne Arsensäure oder Mangansuperoxyd. Die Temperatur wird allmälig gesteigert auf 150 — 160°, bis ein Tropfen des Gemenges, in schwach alkalisches Wasser gebracht, die rothe Färbung des Purpurins erzeugt. Die Masse wird darauf mit viel Wasser behandelt, der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen, in einer hinreichenden Menge gesättigter Alaunlösung aufgelöst und durch Zusatz einer Säure wieder niedergeschlagen. Durch eine abermalige Behandlung mit Alaun und Krystallisation aus überhitztem Wasser lässt sich das Purpurin vollständig reinigen. Die Analyse ergab $C_{14}H_8O_5$. Die Eigenschaften des Körpers gestatten keinen Zweifel an der Identität desselben mit dem natürlichen Purpurin; Beide geben dieselben Färbungen mit Alkalien, lösen sich in den gleichen Reagentien auf, geben mit Alaun dieselbe nelkenfarbig fluorescirende Flüssigkeit und ertheilen auch gebeizten Stoffen die gleichen Farben.

Nach einem englischen Patente gewinnt C. Rave[1]) den Farbstoff aus Farbhölzern in der Weise, dass er die Hölzer zu Pulver reducirt und dann *röstet*, bevor er sie mit Wasser oder Alkohol extrahirt.

Cazeneuve[2]) hat aus dem Sandelholz einen neuen krystallinischen Stoff isolirt, welcher von dem von Weidel[3]) dargestellten Santal verschieden ist. Der Verf. nennt ihn Pterocarpin; er hat die Formel $C_{12}H_{10}O_3$. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit blutrother Farbe, Salpetersäure mit smaragdgrüner Färbung.

Fr. Rochleder und Skraup[4]) machen Mittheilung über den Lackmus. Seit Kane's Untersuchung, deren Resultate im Jahre 1841 publicirt wurden, ist wenig über dieses Material gearbeitet worden. Die Verff. haben sich nicht darauf beschränkt, die Substanzen, welche im käuflichen Lackmus enthalten sind, zu isoliren und ihre Zusammensetzung auszumitteln, sondern haben auch das Verhalten dieser Lackmusbestandtheile gegen andere Körper untersucht.

---

1) C. Rave, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1029.
2) Cazeneuve, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1798.
3) Jahresbericht 1869 p. 559.
4) Fr. Rochleder und Skraup, Wien. Anz. 1874 p. 118; Chem. Centralbl. 1874 p. 424.

J. Martenson[1]) berichtet über Lackmusextract. Der möglichst gereinigte Farbstoff des Lackmus hält sich in Glycerin unbegrenzt lange und ist zu jeder Zeit zur bequemen Anwendung geeignet. Man extrahirt das Lackmus mit heissem Wasser, dampft auf ein geringes Volumen ein, setzt eine reichliche Menge von 80proc. Alkohol zu, wodurch der Farbstoff sich in schmierigen Flocken ausscheidet, lässt etwa 20 Stunden stehen und giesst den Alkohol ab, welcher einen im Lackmus häufig vorkommenden fremdartigen, schmutzigblauen, gegen Säuren unempfindlichen Farbstoff gelöst enthält. Die Flocken werden dann mit Wasser übergossen, in welchem sie sich in Folge ihres Kalicarbonatgehaltes mit fast schwarzblauer Farbe lösen. Zur Entfernung des Carbonates neutralisirt man mit Schwefelsäure bis zur kaum weinrothen Färbung, erhitzt etliche Minuten zum Sieden, um die Kohlensäure zu entfernen, und macht durch Zusatz weniger Tropfen Kalkwasser wieder deutlich blau. Diese Farbstofflösung lässt man 24 Stunden lang stehen, filtrirt sie von dem angesammelten Bodensatze, dampft zur Entfernung des Kalisulphates bis zur Syrupdicke ein und lässt eine Nacht über an einem kühlen Orte stehen. Von den darnach entstandenen Krusten des Kalisulphates wird die dickliche Lösung durch vorher angefeuchtete lose Baumwolle abfiltrirt, mit Glycerin versetzt und über Dampf möglichst stark eingedickt. In dieser Form lässt sich das Extract aufbewahren [2]).

Carl Etti[3]) untersuchte das Bixin, den Farbstoff von *Bixa orellana* und stellte es aus dem Orlean durch Ausziehen mit Alkohol und kohlensaurem Natron und Zersetzen der Natriumverbindung dar. Er stellt weitere Mittheilungen in Aussicht.

L. Phipson[4]) glaubt aus dem Phenol auf synthetischem Wege Indig darstellen zu können. Phenol-Cyanin wird mit Natriumacetat zusammen geschmolzen und in concentrirter Schwefelsäure gelöst. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich eine Sulfosäure von dunkelpurpurrother Farbe aus. Ein Gemisch von Phenol-Cyanin und Nitronaphtalin in gleicher Weise behandelt, gäbe die nämliche Sulfosäure. Mit Ammoniak neutralisirt, bilde sich eine kleine Menge eines Körpers, der höchst ähnlich, wenn nicht identisch, mit dem schwarzen Indig sei, der sich bilde, wenn die Blätter der Indigpflanzen eine kranke Gährung durchmachten. A. Payne[5]) findet sich durch vorstehende Notiz Phipson's veranlasst mitzutheilen, dass er vor langen Jahren im Gaswasser einen blauen Absatz bemerkt habe, der vielleicht Indig gewesen sei. Derselbe könne sich aus dem Phlorol unter Mitwirkung

1) J. Martenson, Pharm. Zeitschrift für Russland XIII p. 193; Chem. Centralbl. 1874 p. 406.

2) Reichelt's mit Kochsalz haltbar gemachte Lackmustinctur (vergl. Jahresbericht 1859 p. 443) entspricht ebenfalls allen Anforderungen. Die Red.

3) Carl Etti, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 446; Polyt. Centralbl. 1874 p. 540; Chem. Centralbl. 1874 p. 328.

4) L. Phipson, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 745 p. 110; American Chemist 1874 IV Nr. 12 p. 475.

5) A. Payne, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 747 p. 132.

von Ammoniak und Wasser und Elimination von Wasserstoff gebildet haben. G. W. Reinar[1]) bemerkt hierzu, dass künstliches Indigblau vielleicht aus mellithsaurem Anilin hergestellt werden könne $C_{12}(C_6H_7N)_6O_{12} - 6\,H_2O = 3\,C_{16}H_{10}N_2O_2$. Das Euchron verdiene ferner von neuem untersucht zu werden[2]).

A. Müller[3]) verwendet eine Lösung von hydroschwefligsaurem Natron (*hydrosulfite de soude*)[4]) zur Bestimmung des Indigotins in den Indigsorten des Handels. Goppelsröder[5]) macht zu dieser Methode einige Bemerkungen.

F. Kinkelin[6]) (in Frankfurt a/M.) construirte eine Maschine zum Pulverisiren und Sieden von Indig.

β) Theerfarben.

Den Bericht über die aus dem Kohlentheer dargestellten Farben theilen wir in folgende fünf Abschnitte:

1) Benzol- und Anilinfarben;
2) Phenol- und Kreosolfarben;
3) Naphtalinfarben;
4) Anthracenfarben;
5) Anhang zu den Theerfarben.

1) Benzol- und Anilinfarben. K. Helbing[7]) untersuchte einen Benzolvorlauf und fand darin Amylen in verhältnissmässig grossen Mengen, Crotonylen in weniger bedeutender Menge und wenig Hexylen. D. Tommasi[8]) beschreibt eine neue Darstellungsweise des Toluols. Wenn ein Gemisch von Chlorbenzyl und Alkohol zum Sieden erhitzt und allmälig mit kleinen Mengen Zinkstaub versetzt wird, so entwickelt sich lebhaft Gas, und beim Destilliren des Reaktionsproduktes erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Wasser ein farbloses Oel abscheidet. Dieses erweist sich nach allen seinen Eigenschaften als Toluol.

---

1) G. W. Reinar, Originalmittheilung.

2) Es dürfte auch an der Zeit sein, das Pittakall Reichenbach's von neuem zu untersuchen und seine Beziehungen zum Indigblau und zum Cedriret (Coerulignon) festzustellen. R. W.

3) A. Müller, Bullet. de la soc. industrielle de Mulhouse 1874 p. 29; American. Chemist 1874 V Nr. 4 p. 128.

4) Jahresbericht 1873 p. 825.

5) Goppelsröder, Bullet. de la soc. industrielle de Mulhouse 1874 p. 137; American. Chemist 1874 V Nr. 4 p. 150.

6) F. Kinkelin, Dingl. Journ. CCXIV p. 24; Deutsche Industriezeitung 1874 p. 455.

7) K. Helbing, Ann. der Chemie u. Pharm. CLXXII p. 281; Chem. Centralbl. 1874 p. 467.

8) D. Tommasi, Chemic. News 1874 XXIX p. 250; Chem. Centralbl. 1874 p. 582.

Jannasch[1]) gab die Resultate seiner Untersuchung über das Xylol. F. Lorenz[2]) bringt eine Notiz über die quantitative Bestimmung des Paratoluidins neben Orthotoluidin. Rosenstiehl hat vor einiger Zeit[3]) eine Methode der quantitativen Bestimmung des Paratoluidins neben Orthotoluidin beschrieben, welche auf der Unlöslichkeit oder vielmehr äusserst geringen Löslichkeit des oxalsauren Paratoluidins in reinem Aether beruht. Man löst 0,2 Grm. des Gemenges der Basen in 80 Grm. Aether und fügt aus einer Bürette eine Oxalsäurelösung in Aether (1,062 Grm. Oxalsäure in 250 Kubikcentim. Aether) so lange hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. Jeder verbrauchte Kubikcentim. der Oxalsäurelösung zeigt 0,005 Grm. Paratoluidin an. Rosenstiehl giebt an, dass das Ende der Reaktion sich sehr leicht erkennen lasse, was dem Verf. aber nicht immer gut gelingen wollte. Wirft man jedoch noch ein Stückchen blaues Lackmuspapier in die Flüssigkeit, so tritt Rothfärbung desselben ein, sobald alles Paratoluidin als Oxalat gefällt ist; die dann noch zugesetzte Oxalsäure bildet in Aether lösliches oxalsaures Orthotoluidin, welches Lackmuspapier röthet. Noch genauer wird die Bestimmung, wenn zur ätherischen Lösung der Basen mehr Oxalsäurelösung gesetzt wird, als zur Umwandlung beider in die Oxalate erforderlich ist. Man filtrirt vom ausgeschiedenen oxalsauren Paratoluidin, wäscht den Niederschlag mit etwas Aether nach, verdunstet das Filtrat, löst den Rückstand in wenig Wasser und titrirt nach Zusatz von Lackmustinctur mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge. Die Differenz zwischen der jetzt gefundenen und der Anfangs hinzugefügten Menge Oxalsäure giebt die vom Paratoluidin gebundene Quantität an.

H. Limpricht und F. Lorenz[4]) machen Mittheilung über das Metatoluidin. Dieser Körper ist bereits von Beilstein und Kuhlberg dargestellt worden, und die Verff. haben sich mit einem genaueren Studium desselben beschäftigt. Sie beschreiben eine Reihe von Salzen, ferner die Metamidoorthosulphotoluolsäure und deren Salze, die Metabromorthosulphotoluolsäure und deren Salze, und die Nitrometabromorthosulphotoluolsäure und deren Salze. Daran knüpfen die Verff. Mittheilungen über Nitrodiazoverbindungen. Viele, vielleicht alle Amidosuliphosäuren zeigen ein interessantes Verhalten gegen rauchende Salpetersäure. Sie lösen sich in der stark abgekühlten Säure ohne Gasentwickelung, und aus der Lösung setzen sich bei freiwilligem Verdunsten oder auch auf Zusatz von Wasser Nitrodiazoverbindungen ab. Ihr Verhalten ist das der Diazoverbindungen: sie verpuffen beim Erhitzen und zersetzen sich beim Erwärmen mit Wasser oder Weingeist unter Stickgasentwickelung. Dargestellt und untersucht sind schon die Nitrodiazoverbindungen der Orthoamidoparasulphotoluolsäure, der

1) Jannasch, Ann. der Chemie u. Pharm. CLXXI p. 79; Chem. Centralbl. 1874 p. 84.
2) F. Lorenz, Ann. der Chemie u. Pharm. CLXXII p. 190; Chem. Centralbl. 1874 p. 457.
3) Jahresbericht 1872 p. 670.
4) H. Limpricht u. F. Lorenz, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 448.

Paramidoorthosulphotoluolsäure, der Paramidometasulphotoluolsäure und der Metabromparamidoorthosulphotoluolsäure.

Ueber die Einwirkung einiger Anilin- und Toluidinverbindungen auf einander beim Zusammenschmelzen bringt N. Bibanow[1]) Mittheilungen. Der Verf. hat im Laboratorium der Polytechnischen Schule in Zürich Versuche über den oben genannten Gegenstand angestellt, um daraus vielleicht Nutzen für die Auffindung von nicht giftigen Darstellungsmethoden des Fuchsins ziehen zu können. Bei denselben ist er von der neulich patentirten Nicholson'sche Methode ausgegangen. Nach dieser Methode erhält man Fuchsin, indem man 3 Theile Anilin für Roth mit 1 Theil Salzsäure von 1,16 specifischem Gewicht und 1 Theil Salpetersäure von 1,42 specifischem Gewicht auf 186 bis 200° erhitzt. Um mit dieser Methode näher bekannt zu werden, stellte er zunächst folgenden Versuch an.

Eine Mischung von 15 Grm. Anilin für Roth, 5 Grm. Salzsäure von 1,16 und 5 Grm. Salpetersäure von 1,42 specifischem Gewicht wurde im Oelbade bis auf 190° erhitzt. Zuerst geht das Wasser unter lebhaftem Kochen nach und nach fort; die vorher nur schwach roth gefärbte Flüssigkeit wird dabei immer mehr roth; ist aber das Wasser vollständig verkocht, so geht die rothe Färbung sehr schnell in Violett, bei weiterem Erhitzen in schmutziges Violett über. Seide wird mit wässerigen Lösungen der Rohschmelze ebenfalls zuerst roth mit violettem Stich, dann schmutzig violett gefärbt. Die rothe Färbung der Schmelze vor dem Erscheinen der violetten ist aber so wenig intensiv, dass die Quantität des gebildeten Fuchsins nur gering sein kann, wenn die rothe Farbe in Violett übergeht. Diesen Versuch hat der Verf. noch einmal bei niedrigerer Temperatur (150 bis 160°) wiederholt, ohne jedoch ein besseres Resultat zu bekommen. Diese Methode erfordert wahrscheinlich besondere Vorsichtsmaassregeln und Kunstgriffe, welche im Patent nicht angegeben sind. Die oben erwähnte rasche Veränderung der Farbe hängt wahrscheinlich von zu schneller Wirkung der Salpetersäure auf das Anilin ab. Es liegt der Gedanke nahe, diese Wirkung durch irgend welche Mittel zu mässigen, z. B. durch Ueberführen des Anilins in eine neutrale Verbindung, aus welcher es beim Erhitzen nur allmälig abgegeben wird. Solche Verbindungen sind z. B. Doppelsalze von Anilinverbindungen mit Metallsalzen. Als Metallsalz hat der Verf. Chlorzink gebraucht. Selbstverständlich werden bei der Nicholson'schen Methode mit Salzsäure und Salpetersäure die entsprechenden Anilin- und Toluidinsalze entstehen; setzt man aber eine gewisse Menge concentrirter Chlorzinklösung hinzu, so bildet ein Theil dieser Verbindungen Doppelsalze.

Die ersten, in unserer Quelle näher beschriebenen Versuche, bei welchen Chlorzink neben Chlorwasserstoff angewendet wurde, fielen in Bezug auf die Nüance des erhaltenen Farbstoffes nicht gut aus.

---

1) N. Bibanow, Dingl. Journ. CCXIII p. 229; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1371.

Ein besseres Resultat in dieser Beziehung hat der Verf. aber bei einem anderen Versuche erhalten, bei welchem er, statt $C_6H_7N \cdot HNO_3$ mit $C_7H_9N \cdot HCl \cdot ZnCl_2$ zu schmelzen, 2 $(C_7H_9N) \cdot ZnCl$ und 2 $(C_6H_7N) \cdot ZnCl_2$ zusammen erhitzte. Die Proportionen dazu sind nach folgender theoretisch abgeleiteter Gleichung genommen: 8 $(ZnCl_2 \cdot 2\ C_7H_9N)$ + $ZnCl_2 \cdot 2\ C_6H_7N$ + 6 $C_6H_7N \cdot HNO_3$ = 6 NH_3 + 12 H_2O + 8 $C_{20}H_{19}N_3$ + 9 $ZnCl_2$, und zwar 10 Grm. $C_6H_7N \cdot HNO_3$, 30 Grm. $ZnCl_2 \cdot 2\ C_7H_9N$ und 3,3 Grm. $ZnCl_2 \cdot 2\ C_6H_7N$. Diese Salze wurden gut pulverisirt und mit einander gemischt, und die Mischung unter Zusatz von ein wenig Anilin (um die Schmelzung zu erleichtern) im Oelbade bei 170 bis 190^0 geschmolzen. Die wässerige Lösung einer nach dreistündiger Schmelzung heraus genommenen Probe färbt Seide noch ziemlich gut roth. Nach sechsstündiger Schmelzung geht aber die Nüance der gefärbten Seide schon in Rothviolett über, was durch zu langes Erhitzen erklärt werden kann. Die Schmelze wurde dann mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, abfiltrirt, mit Natriumcarbonat neutralisirt und mit Chlornatrium versetzt, wodurch beim Erkalten die grösste Menge des Farbstoffes niedergeschlagen wird; in der Mutterlauge bleibt noch ein wenig Fuchsin, welches Seide sehr schön roth färbt.

Beim Wiederholen dieses Versuches hat der Verf. eine Veränderung zugelassen, indem er 120 Grm. käufliches Anilin für Roth mit 50 Kubikcentim. Chlorzinklösung und 30 Grm. Salpetersäure von 1,48 specifischem Gewicht vermischte, die fest gewordene Masse gut zerrieb und dann im Oelbade bei 180 bei 190^0 etwa 1 Stunde lang erhitzte. Diesen Versuch hat er mehrmals wiederholt, mit verschiedenen Beimischungen für die Erleichterung des Schmelzens. Wenn man z. B. beim Schmelzen zu diesem Zwecke etwas Salzsäure oder Essigsäure zusetzt, so ist die Nüance des erhaltenen Farbstoffes immer mit bläulichem Stich; dasselbe geschieht, wenn in der Mischung viel Wasser ist; nur beim Schmelzen dieser Mischung für sich, was jedoch nicht sehr leicht ist, da die Schmelze sehr schnell an der Oberfläche erstarrt, ist die Nüance des Fuchsins ziemlich reinroth. Auf directem Feuer ist es genügend, nur einige Minuten zu schmelzen. Dabei muss man sich in Acht nehmen, nicht zu kurze und auch nicht zu lange Zeit zu erhitzen, da in beiden Fällen die Ausbeute an Farbstoff gering ist, weil die Farbstoffbildung entweder unvollständig, oder der gebildete Farbstoff theils wieder verkohlt wird. Diese Schmelze kann man mit reinem oder schwach angesäuertem Wasser auskochen, filtriren, neutralisiren und den Farbstoff mit Chlornatrium ausfällen, den erhaltenen Niederschlag mit Chlornatriumlösung und dann mit Wasser auswaschen; Chlorzink bleibt dabei im farblosen Filtrat zurück. Was also die Nüance des nach dieser Methode erhaltenen Fuchsins betrifft, so ist dieselbe nicht zu verwerfen; der Verf. ist aber jetzt verhindert, auch die Ausgiebigkeit derselben zu untersuchen.

Ueber das Metatoluidin machen H. Limpricht u. F. Lorenz[1])

1) H. Limpricht u. F. Lorenz, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 448.

einige Mittheilungen. A. W. Hofmann[1]) fand in dem käuflichen Methylanilin fast immer reichliche Mengen von Anilin und Dimethylanilin.

Phenylendiamin bildet sich nach A. W. Hofmann[2]) als Nebenprodukt der Anilinfabrikation. Der Verf. in Berlin erfuhr, dass sich in der Anilinfabrik des Hrn. J. W. Weiler in Cöln grössere Mengen hochsiedender Anilinöle angesammelt hätten, und es wurde ihm auf seine Bitte eine grössere Menge davon zur Untersuchung übersendet. Das Oel war tief braun gefärbt und dickflüssig und siedete bei sehr hoher Temperatur, besass aber keinen constanten Siedepunkt; neun Zehntheile gingen zwischen 270 und 300° über. Die Untersuchung ergab, dass es zum grossen Theil aus reinem Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$ bestand. Das Vorkommen dieser Verbindung unter den Nebenprodukten der Anilinfabrikation bedarf keiner besonderen Erklärung; sie verdankt offenbar dem Umstande ihre Entstehung, dass sich bei der Nitrirung des Benzols ein Theil in Dinitrobenzol verwandelt hatte, welches später amidirt worden war.

B. Jegel[3]) beschreibt ein Verfahren zur Darstellung von Fuchsin ohne Anwendung von Arsensäure. Verf. hat zur Oxydation des Anilins Salpetersäure anzuwenden versucht. Stellt man salpetersaures Anilin unter Anwendung eines Ueberschusses von Salpetersäure dar, so hat dasselbe selbst nach dem wiederholten Umkrystallisiren aus Wasser grosse Neigung zur freiwilligen Zersetzung. Es stösst stechend riechende Dämpfe aus und verwandelt sich zum Theil in eine schwarze, in Wasser unlösliche Masse. Wird das salpetersaure Anilin dagegen aus Anilin umkrystallisirt, so ist es beständig und wird auch in farblosen Krystallen erhalten. Erhitzt man salpetersaures Anilin mit Anilin, so entsteht eine tief veilchenblaue Verbindung neben einer geringen Menge Fuchsin. Die veilchenblaue Verbindung scheint eine eigenthümliche Basis zu sein. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich ähnlich wie Indigo; die Lösung schillert aber roth. In Wasser ist die veilchenblaue Verbindung unlöslich; dagegen löst sie sich in Weingeist und auch in concentrirter Salzsäure. Säuren ändern die violette Farbe der Verbindung in Blau um. Alkalien schlagen sie aus der Lösung in Säuren wieder in violetten Flocken nieder. Die saure Lösung färbt Wolle schön graublau. Wendet man anstatt Anilin salzsaures Anilin an, so entsteht vorwiegend Fuchsin und nur eine geringe Menge eines in Wasser unlöslichen blauen Farbstoffes. Bei dem von dem Verf. angewendeten Anilin zeigte sich als das günstigste Verhältniss folgendes: 1 Theil Anilin wurde mit Salpeter-

---

1) A. W. Hofmann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 523; Chem. Centralbl. 1874 p. 343; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 6 et 7 p. 241.

2) A. W. Hofmann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 812; Polyt. Centralbl. 1874 p. 861; Dingl. Journ. CCXIII p. 523; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 6 et 7 p. 371.

3) B. Jegel, Industrie- u. Gewerbebl. 1874 p. 184; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1371; Chem. Centralbl. 1874 p. 827; Deutsche Industriezeit. 1875 p. 25.

säure gesättigt, 10 Theile desselben Anilins wurden mit Salzsäure gesättigt; beide Flüssigkeiten wurden heiss, wie sie von der Mischung mit Säure waren, zusammengegossen und dann erhitzt. Anfänglich färbte sich die Flüssigkeit veilchenblau und stiess Wasserdämpfe aus. Später kochte die Flüssigkeit nicht mehr stossweise und es entwichen dicke, weisse, brennbare Dämpfe. Nachdem die Entwickelung dieser Dämpfe eine Weile gedauert hat, ist die Masse in eine Fuchsinschmelze mit metallischem Glanze umgewandelt. Beim Auskochen dieser Schmelze mit Wasser löst sich das Fuchsin auf, während ein blauer Farbstoff ungelöst bleibt.

E. C. Nicholson[1]) liess sich die Darstellung von Anilinfarben (ohne Arsensäure) patentiren. Das Wesentliche in der Darstellung ist die Substitution eines Gemisches von Salpeter- und Salzsäure für die Arsensäure. Auf 3 Gewichtstheile käuflichen Anilins werden 1 Gewichtstheil Salpetersäure von 0,142 spec. Gew. und 1 Gewichtstheil Salzsäure von 0,116 spec. Gew. genommen, und das Ganze wird auf etwa 175° bis 205° erhitzt.

Zur Darstellung blauer Farbstoffe aus Methyl-, Aethyl- und Amyldiphenylamin liess sich Ch. Girard[2]) (in Frankreich) folgendes Verfahren patentiren. In einer emaillirten gusseisernen Retorte wird ein Gemisch von 10 Kilo Methyldiphenylamin und 20 bis 30 Kilo Oxalsäure 10 bis Stunden lang im Oelbade auf einer Temperatur von 110 bis 115° C. erhalten. Während der Reaktion entwickelt sich Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd und ein wenig Ameisensäure. Die Masse wird schliesslich dick und braunroth; in diesem Zustande wird sie ausgegossen und dann gereinigt. Aethyldiphenylamin liefert ein Blau von reicherer Nüance als Methyldiphenylamin, Amyldiphenylamin ein mehr grünliches Blau. Zur Reinigung der mit der einen oder andern dieser Basen dargestellten Farbstoffe wird dann die überschüssige Oxalsäure durch Auswaschen mit Wasser und dann die überschüssigen tertiären Monamine durch Auswaschen mit verdünntem Alkohol, Petroleum oder Aether entfernt, in denen der blaue Farbstoff unlöslich oder fast unlöslich ist. Das so gereinigte Blau ist löslich in concentrirtem Alkohol, Essigsäure etc.; Seide, Wolle und Baumwolle lassen sich leicht darin färben. Das Methyldiphenylamin wird dadurch hergestellt, dass man in einem gusseisernen emaillirten Autoclaven von ca. 300 Liter Inhalt unter einem Druck von 10 bis 15 Atmosphären 100 Kilo Diphenylamin, 68 Kilo Salzsäure von 1,17 spec. Gewicht und 24 Kilo reinen Methylalkohol 10 bis 12 Stunden lang auf 250 bis 280° C. erhitzt, dann unter Druck decantirt, das Produkt mit heisser Aetznatronlauge behandelt, decantirt und schliesslich destillirt. Zur Darstellung von Aethyldiphenylamin wendet man anstatt des Methylalkohol 30 bis 32 Kilo Aethylalkohol an, zur Darstellung von Amyldiphenylamin 56 Kilo Amylalkohol.

---

1) E. C. Nicholson, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1028; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1028.
2) Ch. Girard, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 467.

A. P. Price[1]) liess sich ein Verfahren der Wiedergewinnung der Arsensäure in der Anilinfarbenfabrikation patentiren. Zur Abscheidung der Arsensäure aus ihren Verbindungen mit Rosanilin und anderen Anilinbasen wird gewöhnlich Kalk benutzt. Patentinhaber schlägt vor, statt dessen Ammoniakflüssigkeit zu gebrauchen, damit die Arsensäure aus der entstandenen Ammonverbindung durch Abdestilliren des Ammoniaks wiedergewonnen werden möge. Man führt die durch Verdampfen des Destillationsrückstandes gewonnene arsenige Säure in bekannter Weise in Arsensäure über.

Ueber die Absorption von Anilinfarben durch Kieselerde und überhaupt Kieselsubstanzen macht W. Skey[2]) Mittheilung (M. Reimann[3]) wendet bekanntlich seit Jahren die Kieselerde zum Fixiren von Farbstoffen an).

J. Casthelaz[4]) (in Manchester) liess sich folgendes Verfahren der Darstellung von Anilinbraun und Anilinschwarz (in England) patentiren: Anilin oder Nitrobenzol wird mit Schwefelsäure im Ueberschuss und mit doppelt-chromsaurem Kali oder einem anderen oxydirenden Mittel mit oder ohne Erwärmung behandelt. Der aus dem Produkte ausgezogene lösliche Farbstoff ertheilt wollenen und anderen Stoffen eine braune Farbe, die in Schwarz übergeht, wenn die Stoffe in einem Bade von doppelt-chromsaurem Kali und darauf in einem alkalischen Bade behandelt werden.

Ad. Ott[5]) bespricht die Darstellung des Safranins.

Gelegentlich einer Besprechung des Buches von P. Bolley und E. Kopp über die Theerfarben (vergl. Jahresbericht 1873 p. 843) lässt sich ein englischer Reporter in den Chemical News XXIX Nr. 751 p. 173 zu folgendem Schmerzensschrei über den Verfall der chemischen Industrie in England hinreissen: *„Instead of developing native talent, we are more and more placing the management of our chemical manufactures in the hands of foreigners, just as the Romans, in their decline, filled up the ranks of their legions with stranger mercenacies. Absit omen!“*

2. Phenol- und Kresolfarben. H. Schnitzler[6]) beschreibt die Darstellung farblosen krystallisirten Phenol's. Die Darstellung von Phenol von untadelhafter Qualität wird noch immer von nur wenigen Fabriken betrieben. In einer Theerdestillation thätig, welche bedeutende Mengen Theer verarbeitet, hält es der Verf. für zweckmässig, folgende von ihm gefundene Darstellungsweise völlig farbloser Phenylsäure zu veröffentlichen; vielleicht wird dadurch eine allgemeine Verwerthung der sogenannten carbolhaltigen Oele ermöglicht. Trübes schwarzes sogenanntes

1) A. P. Price, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1028.
2) W. Skey, Chemic. News 1874 XXX Nr. 766 p. 45.
3) Jahresbericht 1870 p. 630.
4) J. Casthelaz, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 338; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1311.
5) Ad. Ott, Dingl. Journ. CCXIV p. 424; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1244; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 343.
6) H. Schnitzler, Dingl. Journ. CCXIV p. 86; Chem. Centralbl. 1874 p. 744.

Phenolnatron wurde in einer kupfernen Blase über starkem Feuer so lange (15 Kilogrm. etwa 10 Stunden) erhitzt, bis das Destillat milchig wurde. Das Gesammtdestillat bestand aus Wasser, Naphtalin, Theerölen und Phenol. Die Hauptmenge des Phenols blieb mit dem Natron verbunden als eine nach dem Erkalten feste Masse zurück. Die Maximaltemperatur des Dampfraumes war 170°; die Temperatur der flüssigen Masse wurde nicht bestimmt, muss aber bedeutend höher gewesen sein. Die Masse wurde im Kessel in Wasser gelöst und ungefähr auf das Dreifache des ursprünglichen Volumens verdünnt. Nach einigen Tagen hatte sich ein Schlamm abgesetzt; eine Probe der klaren Lösung wurde durch Wasser getrübt. Aus der Lösung wurde das Phenol durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden und aus einer Glasretorte destillirt. Nach Beseitigung des zuerst übergegangenen Wassers wurde ein farbloses flüssiges Phenol von Honiggeruch erhalten, welches durch ein Körnchen Chlorcalcium oder krystallisirten Phenols in wenigen Minuten erstarrte, so dass die Krystallmasse nur eben feucht erschien. Nur das zuletzt Uebergehende zeigte etwas mehr flüssige Theile; der letzte Rest war schwach gelb gefärbt. Die Krystalle sind durch eine Bunsen'sche Pumpe, bei welcher die Luft durch Baumwolle und Chlorcalcium gereinigt ist, ohne Verlust trocken zu erhalten. Die zwischen Papier gepressten trocknen Krystalle blieben im wohlverschlossenen Glase bei mässigem Tageslichte monatelang weiss; im offenen Glase erhielten sie bald einen violettröthlichen Schein und lösten sich schliesslich zu einer gelbrothen Flüssigkeit. Die Färbung wird hier offenbar durch Einwirkung auf Staubtheilchen der Luft hervorgerufen. Auf Papier der Sonne ausgesetzt, waren die Krystalle bald spurlos verschwunden; sie besitzen demnach in trockner Luft ein starkes Verdunstungsvermögen. Im Grossen wäre die Destillation in einer schmiedeeisernen Blase mit Zinn-, vielleicht auch Blei- oder Kupferrohr auszuführen. Bei Abscheidung der Phenole durch Salzsäure muss die Neutralisation besonders sorgfältig geschehen, etwa bis zum beginnenden starken Aufbrausen, da ein Eisengehalt des Kühlrohres eine Färbung hervorrufen könnte. Damit die geschmolzene Masse bei Anfangs hoher Füllung des Kessels schliesslich leicht von den letzten Dämpfen befreit werde, um also an Zeit, Feuerung und Kesselreparatur zu sparen, ist es empfehlenswerth, ein zweites Abzugsrohr mit Ventil entsprechend tiefer anzubringen. Nicht genügend erhitztes Carbolnatron liefert ein gelb gefärbtes, unangenehm riechendes Phenol. Selbst bei grösserem Gehalte an flüssigen höheren Phenolen wird man auf diese Weise oder auch durch vorherige partielle Färbung einen grossen Theil des krystallisirten Phenols erhalten können. Die Angabe, dass geringe Mengen flüssiger Phenole die Krystallisation dauernd hindern können, scheint nur Muthmaassung zu sein; sie werden nur einen dem Lösungsvermögen entsprechenden Theil flüssig erhalten.

Das Wesentliche dieser Methode beruht also auf der Möglichkeit des völligen Verjagens, resp. Unlöslichmachens oder Verkohlens der die spätere Färbung bevorrufenden Verunreinigungen. Ein Versuch mit phenylsaurem Kalk (mit überschüssigem Kalk) lieferte ein ungünstiges Resultat, da die Masse schwammig wurde und deshalb die Hitze schlecht leitete, so dass die

oberen Partien theerige Bestandtheile zurückhielten und mit Naphtalinblättchen durchdrungen waren. Vielleicht war der überschüssige Kalk daran schuld.

Nach E. Pollacci[1]) zeigen die Reaktionen auf Phenol in wässriger Lösung folgende Empfindlichkeitsgrenzen:

Blaufärbung mit Ammoniak und Chlorkalk . .	$^1/_{3000}$
Violette Färbung mit Eisenchlorid	$^1/_{2000}$
Gelbfärbung mit heisser Salpetersäure	$^1/_{6000}$
Gelbliche Fällung mit Bromwasser	$^1/_{15500}$
Braune Fällung mit Schwefel und Kaliumchromat	$^1/_{3000}$

Die Angabe, dass letztere Reaktion das Phenol am besten charakterisire, ist von J. Tasca-Lanza[2]) zurückgewiesen worden.

Armstrong[3]) untersuchte die im Steinkohlentheer vorkommenden Kresole.

H. Wichelhaus[4]) bespricht die Kresolfarbstoffe. Das Binitrokresol-Salz, welches Veranlassung zu dieser Notiz giebt, stammt von der Wiener Ausstellung des Jahres 1873 her. Dort waren als gelbe Farbstoffe, welche künstlich aus organischen Stoffen bereitet werden, reichlich vertreten: Pikrinsäure, Chrysanilin und Binitronaphtol. Man erkannte leicht, dass diese drei die einzigen sind, welche sich eines regelmässigen Verbrauchs erfreuen[5]). Daneben fand sich — von Dusart ausgestellt — Mononitronaphtol vor, welches offenbar kein Fabrikprodukt, sondern Laboratoriumspräparat war; endlich in der belgischen Abtheilung ein „Goldgelb", welches zwar äusserlich dem Mononitronaphtol-Salz sehr ähnlich sah, aber bei der näheren Untersuchung alsbald deutliche Verschiedenheiten zeigte. Dasselbe besteht aus braunen, krümeligen Massen, die beim Erhitzen lebhaft verpuffen und in Wasser mit intensiv gelber Farbe löslich sind, es ist das Kaliumsalz eines nur in concentrirter Lösung durch Säuren auszufällenden, übrigens nach dem Ansäuren leicht durch Ausschütteln mit Aether zu gewinnenden Farbstoffes, der durch die Analyse bald als Binitrokresol erkannt wurde.

Berechnet für		Gefunden	
$C_6H_2(NO_2)_2CH_3 . OH$		I.	II.
C	42,4	41,86	41,93
H	3,03	3,43	3,41
N	14,14	14,28	14,15

1) E. Pollacci, Gazz. chimica ital. IV p. 8; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 360.

2) J. Tasca-Lanza, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 360.

3) Armstrong, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 460.

4) H. Wichelhaus, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 176; Polyt. Centralbl. 1874 p. 468; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 11 p. 522; Chemic. News 1874 XXIX Nr. 758 p. 197; Americ. Chemist 1874 IV Nr. 12 p. 471.

5) Zur Geschichte des letztgenannten dürfte zu bemerken sein, dass die Fabrikation desselben mit Hülfe der Naphtalinsulfosäure resp. des Naphtols im Jahre 1869 von Kunheim u. Cie. in Berlin aufgenommen wurde, und dass dieses Verfahren jetzt in Deutschland das ausschliesslich befolgte ist.

Die freie Nitroverbindung ist, wie die meisten ähnlichen, in Alkohol Chloroform, Benzol, leicht löslich und wird aus der wässrigen Lösung des Salzes nur deshalb schwierig gefällt, weil das Salz selbst von kaltem Wasser, nur in geringer Menge aufgenommen wird. Man krystallisirt dieselbe am besten aus heissem Wasser und erhält auf diesem Wege feine, zusammenballende, gelbe Nadeln, die bei 82° schmelzen.

Das vor einiger Zeit von Martius und dem Verf. [1]) untersuchte Binitrokresol, dessen Salze unter dem Namen Victoriagelb ebenfalls im Handel vorkommen, schmilzt bei 109—110°. Dasselbe ist also schon hierdurch deutlich unterschieden; auch lassen die Löslichkeits-Verhältnisse und Farben der Salze Verwechselungen dieser beiden Isomeren nicht zu. Dagegen scheint es, dass alle anderen bisher beschriebenen Binitrokresole mit dem neuerdings als „Goldgelb" vorkommenden identisch sind. Wenigstens liegen die von den verschiedenen Autoren angegebenen Schmelzpunkte einander so nahe, dass sie allein nicht als Beweise für die Verschiedenheit der Substanzen gelten können. Andere Eigenschaften, die bei dem Vergleiche heranzuziehen wären, sind leider wenig angegeben. Verf. hat dieselben ermittelt, so weit ihm das Material zugänglich war und stellt das nun Vorliegende in einer kleinen Tabelle zusammen [2]).

1) Binitrokresol			2) Kalium-Salz			3) Silbersalz
aus	dargestellt von	schmilzt bei	Löslichkeit in 100 Wasser bei 16° C.	Farbe	Krystall-Wasser	Farbe
Xylol	Beilstein u. Kreusler	85°	—	—	—	—
Toluidin	Martius u. Wichelhaus	84°	1,52	roth	0	roth
Kresol (α Sulfosäure)	Armstrong u. Field	ca. 82°	—	—	—	—
Kresol (β Sulfosäure)	do.	85,5°	—	dunkel orange	—	dunkel orange
„Goldgelb"	Wichelhaus	82°	1,43	roth	0	roth
„Victoria-Gelb"	Martius u. Wichelhaus	109—110°	3,12	canariengelb	$^1/_2H_2O$	orangegelb

1) Jahresbericht 1869 p. 593.

2) Dabei wird von dem offenbar unreinen öligen Produkte von Duclos (Ann. der Chem. u. Ph. CIX, 135) abgesehen. Dagegen dürfte mit dem „Goldgelb" noch ein Handelsprodukt zu identificiren sein — nämlich das sogenannte „Saffransurrogat."

Diese Daten können, so lange nicht neue unterscheidende Eigenschaften mitgetheilt werden, wohl nur zu der oben erwähnten Annahme führen, dass nicht mehr als zwei isomere Binitrokresole bisher beschrieben wurden. Daraus ergiebt sich weiter, dass Toluidin bei Behandlung mit salpetriger und Salpetetersäure dasselbe Produkt liefert, welches aus den Kresolsulfosäuren durch Salpetersäure gebildet wird — ein Schluss, der um so richtiger erscheint, als auch Naphtylamin und Naphtolsulfosäure bei entsprechender Behandlung ein und dasselbe Binitronaphtol liefern. Was dann noch den Ursprung des „Victoria-Gelb" betrifft, so geschieht dessen Herstellung nur an wenig Orten in Sachsen und muss dasselbe auf ein dort verfügbares isomeres Kresol oder Toluidin zurückgeführt werden. Doch lässt sich darüber bei dem Mangel aller Angaben Bestimmtes nicht sagen. Das Vermögen, die Faser zu färben, besitzen beide Isomeren nur im geringen Grade, und ist ihre Produktion daher auch keine erhebliche.

Auf Veranlassung einer Arbeit von A. Baeyer und H. Caro [1]) über Nitrosophenol publicirte C. Liebermann [2]) die Resultate seiner Untersuchungen über einen schönblauen Phenolfarbstoff, der sich aus Nitrosophenol beim Zusammenbringen mit Schwefelsäure und Phenol bildet:

$$3\,C_6H_6O + NO_2H = \underbrace{C_{18}H_{15}NO_3}_{\text{Phenolfarbstoff}} + 2\,H_2O$$

Aehnliche Farbstoffe wie aus dem Phenol bilden sich aus dem Orcin und dem Thymol.

3. Naphtalinfarbstoffe. M. Ballo [3]) lieferte einen weiteren Beitrag über die Anwendbarkeit des Naphtalins in der Farbstofftechnik [4]). In der Absicht, ein Dinaphtylamin aus Naphtylamin und Bromnaphtalin darzustellen, erhitzte Verf. die genannten Substanzen im molecularen Verhältnisse im offenen Kolben bis nahe zum Siedepunkte und beobachtete dabei, dass die Masse sich dunkel färbt und im durchfallenden Lichte dunkelroth erscheint. Eine längere Zeit hindurch fortgesetztes Erhitzen im Wasserbade, führt ebenfalls zum Ziele. Nach dem Erkalten bleibt die Masse flüssig. Aether löst alles Flüssige daraus auf und hinterlässt ein dunkelgefärbtes, in dünnen Schichten blau erscheinendes Pulver, welches sich in Alkohol mit schön violetter Farbe löst. Dieser Körper ist das bromwasserstoffsaure Salz einer Base, welche sich aus der alkoholischen Lösung des Salzes nach Zusatz von etwas Ammoniak und viel Wasser in Form von dunkelblauen Flecken ausscheidet. Filtrirt man dieselben ab, löst sie in Alkohol auf und setzt etwas Salzsäure oder Essigsäure hinzu und verdampft bis zur Trockne, so bleibt das salzsaure, resp. essigsaure Salz in Form einer

---

1) A. Baeyer und H. Caro, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 963; Bullet. de la soc. chim. 1875 XXIII p. 82.

2) C. Liebermann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 247 u. 1098.

3) M. Ballo, Dingl. Journ. CCXI p. 301; Chem. Centralbl. 1874 p. 201; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 11 p. 520.

4) Jahresbericht 1869 p. 594; 1870 p. 593; 1872 p. 696.

kupferfarbenen, metallisch glänzenden Schicht zurück. Die Menge des so gebildeten Körpers ist sehr gering, und es ist in dieser Beziehung ganz gleichgültig, ob man auf 1 Molekül Naphthylamin 1 oder 2 Moleküle Bromnaphtalin nimmt. Auch scheint die Mitwirkung der Luft wesentlich zur Bildung desselben beizutragen, da sich beim Erhitzen der alkoholischen Lösung der genannten Substanzen im zugeschmolzenen Rohre kein Farbstoff bildet, selbst wenn das Erhitzen bis 200° und Tage lang fortgesetzt wurde. Ein näheres Eingehen in das Studium der Eigenschaften sowohl, als auch der Erforschung einer Methode, welche diesen Farbstoff in reichlicher Menge liefern würde, war dem Verf. jetzt nicht möglich.

Eosin[1]) ein von der Stuttgart-Mannheimer Gesellschaft in den Handel gebrachter Farbstoff, zeichnet sich in Lösung und auf Seide durch eine prachtvolle Fluorescenz aus, wodurch es in brillanter Weise die schönen Töne von Rosa und Granatroth vereinigt. Es erscheint in grünlich schimmernden, in Wasser leicht löslichen Krusten, der Alkaliverbindung eines durch Säuren in gelbrothen Flocken sich ausscheidenden Farbstoffes; es scheint mit den Baeyer'schen Phtalsäurestoffen[2]) verwandt zu sein.

M. T. Lecco[3]) (aus Belgrad) stellte einen dem Magdalaroth analogen Farbstoff dar. A. W. Hofmann[4]) hatte bereits mitgetheilt, dass sich bei der Einwirkung von Anilin und Toluidin auf Azodinaphtyldiamin zwei durch ihre Fluorescenzerscheinungen ausgezeichnete rothe Farbstoffe bilden, welche dem unter denselben Bedingungen durch Naphthylamin entstehenden sehr ähnlich sind. Er hat ferner die Ansicht ausgesprochen, dass der von Martius und Griess durch Erhitzen von Azodiphenyldiamin mit salzsaurem Anilin erhaltene blaue Farbstoff (Azodiphenylblau) wahrscheinlich die dem Magdalaroth entsprechende Verbindung in der Benzolreihe sein möge, eine Ansicht, welche durch spätere in Gemeinschaft mit A. Geyer[5]) ausgeführte Versuche bestätigt worden ist. Die durch Wechselwirkung von Azodinaphtyldiamin einerseits und Anilin und Toluidin andererseits entstehenden Farbstoffe sind bisher nicht genauer untersucht worden. Es schien gleichwohl von Interesse, die von der Theorie angedeutete Zusammensetzung dieser mit so merkwürdigen Eigenschaften begabten Körper auch durch den Versuch festzustellen. Ehe der Verf. jedoch über die von ihm angestellten Versuche Bericht erstattet, schickt er einige Bemerkungen über das als Ausgangspunkt dienende Material, das Azodinaphtyldiamin voraus. Dieser Körper wurde nach der Methode der Hrn. Perkin und Church[6]) dargestellt, indem man auf 2 Mol. salzsaures Naphtylamin 1 Mol. Kaliumnitrit und 1 Mol. Kaliumhydrat einwirken liess.

Bei dieser Darstellung kommt es wesentlich darauf an, dass die ange-

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1743.
2) Jahresbericht 1871 p. 792; 1873 p. 822.
3) M. T. Lecco, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1290; Dingl. Journ. CCXIV p. 341.
4) Jahresbericht 1869 p. 590.
5) Jahresbericht 1872 p. 659.
6) Jahresbericht 1869 p. 593.

wendeten Lösungen den richtigen Concentrationsgrad haben. Wendet man z. B. eine kaltgesättigte Lösung von salzsaurem Naphtylamin an (eine solche Lösung enthält 3,5 Grm. Salz in 100 Kubikcentim. Wasser von 17°), so erfolgt auf Zusatz von mässig concentrirten Lösungen von Kaliumhydrat und Kaliumnitrit augenblickliche Abscheidung eines mit grossen Mengen harziger Materien gemengten Produktes. Sucht man diesem Uebelstande durch Arbeiten in sehr verdünnten Lösungen zu begegnen, so kann der Fall eintreten, dass das Kaliumnitrit gar nicht mehr zur Wirkung kommt und nur durch das Alkali die freie Base gefällt wird, welche zunächst als weisse Färbung erscheint, aus der sich aber bald lange Nadeln ausscheiden. Und nicht nur der Grad der Verdünnung spielt bei diesem Processe eine wichtige Rolle, sondern auch die Temperatur, so dass es schwer sein würde, eine für alle Fälle brauchbare Vorschrift für die Bereitung der Azobase zu geben. Je kälter die Lösung des Salzes ist, destoweniger braucht man sie zu verdünnen. Man wird stets wohlthun, einen Vorversuch zu machen und nur dann an die Darstellung grösserer Mengen heranzutreten, wenn der beim Vermischen der Lösungen entstehende Niederschlag nicht dunkelbraun, sondern bräunlich roth erscheint. Dass auf diese Weise als rothbrauner Niederschlag erhaltene Azodinaphtyldiamin lässt sich bequem durch Auflösen in einer Mischung von Alkohol und Aether reinigen. Die kochend heiss filtrirte Lösung wird allmälig mit heissem Wasser versetzt, bis eine Färbung entsteht. Nach einigen Augenblicken scheidet sich alsdann das Azodinaphtyldiamin in rothbraunen Nadeln aus, welche das Licht metallisch grün reflektiren. Durch Anwendung von Alkohol allein, wie es Perkin angiebt, ist dem Verf. die Reindarstellung der Azobase, welche für die Umwandlung in Farbstoff erste Bedingung ist, nicht gut gelungen. Noch bemerkt der Verf., dass er den Schmelzpunkt des reinen Azodinaphtyldiamins wesentlich anders gefunden habe, als ihn Perkin angiebt. Nach dem genannten Forscher liegt derselbe bei 135°, die von dem Verf. dargestellte reine Base verschiedener Bereitung schmolz stets bei 173 bis 175°. Was nun die Umwandlung dieses Körpers in die dem Magdalaroth entsprechende, theilweise wenigstens der Phenyl- und Tolylreihe angehörige Farbstoffe anlangt, so durfte man erwarten, dass sie sich nach den Gleichungen:

$$C_{20}H_{15}N_3 + C_6H_7N = C_{26}H_{19}N_3 + H_3N$$

und

$$C_{20}H_{15}N_3 + C_7H_9N = C_{27}H_{21}N_3 + H_3N$$

vollziehen würde. Um diese Auffassung durch den Versuch zu bethätigen, erhitzte der Verf. Azodinaphtyldiamin mit salzsaurem Paratoluidin längere Zeit auf 170 bis 180°. Die erhaltene Schmelze enthielt neben dem entstandenen rothen Farbstoff reichliche Mengen Salmiak, was schon als Beweis gelten konnte, dass die Reaktion ähnlich wie bei der Bildung des Magdalaroths verlaufen sei. Um den gebildeten rothen Farbstoff zu isoliren, wurde das Rohprodukt nach dem Auswaschen des Salmiaks in das salzsaure Salz verwandelt und aus demselben die Base durch Alkali wieder ausgefällt. Nachdem man diese beiden Operationen mehrere Male wiederholt hatte, wurde das

salzsaure Salz aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch es allerdings unter starkem Substanzverlust schliesslich in kleinen Nadeln mit metallisch grünem Reflex erhalten wurde. Die Analyse zeigte, dass man es in der That mit einem Salze von der Zusammensetzung:

$$C_{27}H_{21}N_3, HCl$$

zu thun hatte. Das auf die angegebene Weise dargestellte Salz ist in Alkohol leicht, in Wasser ziemlich schwer löslich. Die alkoholische Lösung fluorescirt genau so wie die des Magdalarothes, die wässrige Lösung zeigt diese Eigenschaft nicht.

Ueber die Darstellung des Naphtalinrosa bringt Ad. Ott[1]) sehr beachtenswerthe Notizen. Church und Perkins[2]) haben angegeben, dass, wenn man Azodinaphtyldiamin mit Naphtylamin erhitzte, Ammoniak entweiche, und Naphtalinroth entstehe, nach der Formel:

$$\underset{\text{Azodinaphtyldiamin}}{C_{20}H_{15}N_3} + \underset{\text{Naphtylamin}}{C_{10}H_9N} = \underset{\text{Naphtalinroth}}{C_{30}H_{21}N_3} + \underset{\text{Ammoniak.}}{H_2H}$$

Nach dem Verf. lässt sich aber auf diese Weise kein Farbstoff gewinnen. Derselbe theilte der Redaktion der Musterzeitung mit, dass er 8 Grm. Azodinaphtyldiamin mit 8,8 Grm. Naphtylamin gemischt — durch Auflösen in Ligroin und Abdampfen zur Trockne — und während 8 Stunden in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf die Temperatur von 150° C. erhitzt habe, ohne eine Spur von Naphtalinroth zu gewinnen. Beide Substanzen fanden sich noch unverändert in der geschmolzenen Masse. Girard giebt nun ein Verfahren an, welches von dem erwähnten Verfahren insofern abweicht, als nach demselben eine fast $2^1/_2$ Mal grössere Menge Naphtylamin genommen wird, als nach der Berechnung nothwendig wäre, und dass die Reaktion mit krystallisirbarer Essigsäure eingeleitet wird. Nach Girard giebt man in einen 10 bis 12 Liter fassenden Kolben

3	Kilogrm.	gepulvertes Azodinaphtyldiamin,
3	„	Naphtylamin und
$2^1/_2$	„	krystallisirbare Essigsäure

und erhitzt diese Mischung auf dem Sandbade allmälig bis zu 150° C., aber ohne diese Temperatur zu überschreiten. Mit der Bildung des Farbstoffes entwickelt sich gleichzeitig Ammoniak. Man muss Acht geben, dass die rothe Farbe nicht in Violett übergeht, sondern sofort einhalten, wenn sich eine violette Färbung bemerkbar macht. Man fügt alsdann 150—200 Grm. krystallisirbare Essigsäure hinzu und giesst den Inhalt des Kolbens auf emaillirte gusseiserne Platten. Diese Rohschmelze enthält neben dem Naphtalinrosa Naphtylaminacetat, violette Farbstoffe und andere secundäre Produkte. Zur Reindarstellung des Rosa's löst man 10 Kilo der Schmelze in 500 Liter

1) Ad. Ott, Muster-Zeit. 1874 Nr. 33; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1245.
2) Jahresbericht 1869 p. 593.

schwach mit Salzsäure angesäuerten Wassers, filtrirt durch Wollfilter, sättigt mit Natriumcarbonat und salzt aus. Durch Stehenlassen scheidet sich der Farbstoff krystallinisch aus, und er kann durch nochmaliges Lösen in schwach angesäuertem Wasser und Zusatz von Kochsalz noch weiter gereinigt werden. Girard giebt noch folgendes Verfahren zur Reinigung an: Man behandelt die rohe Schmelze mit Wasser bei Gegenwart von kaustischer Soda, welche die Naphtylaminsalze zersetzt, und destillirt in einer Blase durch Einleiten eines kräftigen Dampfstromes das freie Naphtylamin ab. Die in der Blase restirende Masse wird mit concentrirter Salzsäure oder Essigsäure wieder aufgenommen und wie oben angegeben weiter behandelt. Das Naphtalinrosa wird bis jetzt wohl nur von Scheuer-Kestner und von Durand und Hugenin in Basel dargestellt.

4. Anthracen und Anthracenfarben. Nach M. Reimann[1]) sollen die Theeröle aus dem schwäbischen Liasschiefer erhalten, reich an Anthracen sein. Gelegentlich einer Mittheilung über die Bildung von Anthracen aus Benzylchlorid durch Erhitzen mit Wasser, führt Th. Zincke[2]) an, dass das Anthracen nichts anderes sei, als ein Spaltungsprodukt eines höheren Kohlenwasserstoffes, welchem wahrscheinlich die Formel nC_7H_6 zukommt. Auch die im Grossen bei der Darstellung des Anthracens gemachten Beobachtungen sprechen dafür, dass dieser Kohlenwasserstoff nicht als solcher im Theer enthalten, sondern sich erst bei der Destillation derselben bilde. A. Behr und W. A. van Dorp[3]) führten die β-Benzoylbenzoësäure durch Wasserentziehung vermittelst Phosphorsäureanhydrid in Anthrachinon über.

A. Baeyer und H. Caro[4]) veröffentlichten ihre Arbeiten über die Synthese von Anthrachinonderivaten aus Benzolabkömmlingen und Phtalsäure. Aus der Arbeit folgen als Hauptresultate:

$$1)\ \text{Phtalsäure}\ C_8H_4O_3 + \underbrace{C_6H_6O}_{\text{Phenol}} = \underbrace{C_{14}H_8O_3}_{\text{Oxyanthrachinon}} + H_2O$$

Es giebt zwei isomere Monoxyanthrachinone (das Oxyanthrachinon und das Erythroanthrachinon), die aber beim Schmelzen mit Kali dasselbe Alizarin geben.

$$2)\ \text{Phtalsäure}\ C_8H_4O_3 + \underbrace{C_6H_6O_2}_{\text{Oxyphensäure oder Brenzcatechin}} = \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Alizarin}} + H_2O$$

1) M. Reimann's Färber-Zeit. 1874 Nr. 4; Polyt. Centralbl. 1874 p. 335; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 58.

2) Th. Zincke, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 276.

3) A. Behr und A. W. van Dorp, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 578.

4) Ad. Baeyer und H. Caro, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 968; Bullet. de la soc. chim. 1875 XXIII Nr. 1 p. 85.

8) Phtalsäure $C_8H_4O_3 + \underbrace{C_6H_6O_2}_{\text{Hydrochinon}} = \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Chinizarin}[1]} + H_2O$

T. H. Davis[2]) bespricht die Prüfung des Anthracens und zwar vermittelst Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Bei der *Alkoholprobe* erhitzt man 20 Grm. Rohanthracen mit 150 Kubikcentim. starkem Alkohol, lässt bis 15° C. erkalten, filtrirt und wäscht das ungelöst Gebliebene mit Alkohol von derselben Stärke, bis die ganz durchgelaufene Flüssigkeit 400 Kubikcentim. beträgt. Dasselbe wird dann bei 100° C. getrocknet, vom Filter abgenommen und gewogen; das gefundene Gewicht, mit 5 multiplicirt, giebt den Procentgehalt an. Man bringt darauf eine kleine Probe der ungelöst gebliebenen Masse in eine am unteren Ende fein ausgezogene und zugeschmolzene Glasröhre, senkt dieselbe in Schwefelsäure und bestimmt, indem man die Schwefelsäure erhitzt, die Temperatur, bei welcher die Masse zu schmelzen, und diejenige, bei welcher sie wieder zu erstarren beginnt; das Mittel dieser beiden Bestimmungen wird dann als der mittlere Schmelzpunkt angenommen. An diesem Verfahren ist auszusetzen, dass der Alkohol eine gewisse Menge Anthracen auflöst, und dass er der Masse das vorhandene Chrysen nicht entzieht. Das Gewicht des letzteren mag zwar in gewissem Grade das durch Auflösung in Alkohol verloren gegangene Anthracen ausgleichen; auf eine genaue Bestimmung des Gehaltes der Masse an reinem Anthracen ist aber bei diesem Verfahren nicht zu rechnen.

Bei der *Schwefelkohlenstoff-Probe* bringt man 10 Grm. des Rohanthracens in ein Fläschchen, giesst 30 Kubikcentim. Schwefelkohlenstoff dazu, verkorkt das Fläschchen, schüttelt tüchtig um, lässt etwa eine Stunde lang stehen und bringt dann den Inhalt des Fläschchens auf ein Filter, indem man den Trichter mit einer Glasplatte bedeckt. Man giesst in das Fläschchen wieder 30 Kubikcentim. Schwefelkohlenstoff und spült es damit aus, indem man auch diese Flüssigkeit auf das Filter giesst. Sobald die Flüssigkeit abgelaufen ist, nimmt man das Filter aus dem Trichter heraus, faltet es rasch zusammen, legt es zwischen Löschpapier und setzt es der Wirkung einer Presse aus, so dass der noch in dem Filter zurückgebliebene Schwefelkohlenstoff möglichst ausgepresst wird. Man trocknet dann bei 100°, nimmt die Masse vom Filter ab, wägt sie und multiplicirt das gefundene Gewicht mit 10. Der Schmelzpunkt der Masse wird darauf eben so bestimmt, wie bei der Alkohol-Probe. Die Schwefelkohlenstoff-Probe dürfte noch weniger zuverlässig sein als diese, da der Schwefelkohlenstoff ca. 2 Proc. Anthracen auflöst, und die Verdunstung desselben, wenn die Probe von verschiedenen Chemikern ausgeführt wird, fast unvermeidlich in verschiedenem Maasse erfolgt. Dem Verf. ist es vorgekommen, dass die Resultate zweier Chemiker, welche dasselbe Rohanthracen nach dieser Methode untersucht hatten, um 4—6 Proc.

---

1) Jahresbericht 1873 p. 822.

2) T. H. Davis, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 751 p. 169; Dingl. Journ. CCXIII p. 452; Polyt. Centralbl. 1874 p. 793.

von einander abwichen. Abweichungen von 2—3 Proc. kommen sowohl bei dieser als bei der Alkohol-Probe häufig vor.

Der Verf. empfiehlt nun folgende (im Wesentlichen mit der von E. Luck[1]) vorgeschlagenen übereinstimmende) Methode, welche auf der Oxydation des Anthracens zu Anthrachinon beruht, und bei deren Anwendung seiner Ansicht nach verschiedene Chemiker nicht um mehr als $^1/_2$ Proc. in ihren Resultaten von einander abweichen werden. Man nimmt 1 Grm. von der gut gemischten Probe des Rohanthracens und löst es in 40 bis 50 Kubikcentim. Eisessig auf, indem man es in einem Fläschchen 5 bis 10 Minuten lang damit kocht, bis der Inhalt des Fläschchens eine klare, gelbbraune Flüssigkeit geworden ist. Vorher hat man 10 Grm. Chromsäure in gerade so viel Eisessig und Wasser, als zur Lösung derselben nöthig ist, aufgelöst und diese Auflösung zum Absetzen des etwa in der Chromsäure enthaltenen Bleies ruhig hingestellt. Man giesst dieselbe nun im ganz klaren Zustande zu der Lösung des Anthracens in Essigsäure, bis die Chromsäure im Ueberschuss vorhanden ist, bis nämlich ein Tropfen der Mischung, auf eine Silbermünze gebracht, einen rothen Fleck von chromsaurem Silber hervorbringt. Man stellt dann die Mischung, in welcher nun ein gelblich grüner Niederschlag entstanden ist, bei Seite, und wenn sie kalt geworden ist, verdünnt man sie mit destillirtem Wasser, so dass sie das Volum von ca. 200 Kubikcentim. bekommt. Man lässt sie nun 6 bis 8 Stunden lang stehen und filtrirt sie darauf durch ein gewogenes, nass gemachtes Filter; man wäscht das auf dem Filter zurückgebliebene Anthrachinon zunächst mit destillirtem Wasser, bis die ablaufende Flüssigkeit hell ist, dann ein oder zwei Mal mit heisser schwacher Sodalösung und endlich wieder mit destillirtem Wasser, bis das Ablaufende neutral reagirt. Das auf dem Filter befindliche Anthrachinon muss nun ein schönes, gelbes, seidenartiges Ansehen haben; man trocknet es mit dem Filter bei 100°, wägt und zieht von dem gefundenen Gewicht das Gewicht des Filters ab. Aus dem so erhaltenen Gewicht des Anthrachinons berechnet man nun, nachdem man, wie Luck angegeben hat, 0,01 Grm. für das in dem Filtrat gelöst gebliebene Anthrachinon hinzu gerechnet hat, den Anthracengehalt des untersuchten Rohanthracens.

Der Verf. hat ein und dasselbe Rohanthracen nach allen drei im Vorstehenden erwähnten Methoden untersucht und dabei Folgendes gefunden: Mit Alkohol von 0,825 spec. Gewicht (89 Proc.) erhielt er 34,645 Proc. unlösliche Substanz, deren Schmelzpunkt 187,5° C. war. Mit Schwefelkohlenstoff erhielt er 28,250 Proc. unlösliche Substanz mit dem Schmelzpunkt 198°. Durch Oxydation zu Anthrachinon ergaben sich 28,358 Proc. reines Anthracen.

R. Lucas[2]) beschäftigte sich mit Versuchen über die **Ermittelung des Anthracengehaltes im rohen Anthracen.** Er ver-

1) Jahresbericht 1873 p. 806.
2) R. Lucas, Chemic. News 1874 XXX Nr. 778 p. 190; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1500.

glich die „Schwefelkohlenstoffprobe" mit der von E. Luck[1]) vorgeschlagenen „Anthrachinonprobe". Mit 20 Proben von Rohanthracen aus acht englischen Fabriken erhielt er folgende Resultate:

Nr.	Reines Anthracen in Proc. mit Schwefelkohlenstoff	Reines Anthracen in Proc. durch die Anthrachinonprobe	Differenz
1.	9,20	11,90	+ 2,70
2.	16,00	16,40	+ 0,40
3.	24,50	26,10	+ 1,60
4.	34,00	27,80	— 6,20
5.	35,00	28,20	6,80
6.	38,00	29,67	8,33
7.	38,00	33,38	4,62
8.	40,50	38,00	2,50
9.	43,00	33,80	9,20
10.	49,00	34,24	14,76
11.	57,40	44,51	12,89
12.	58,00	41,50	16,50
13.	59,00	44,51	14,49
14.	59,50	39,37	20,13
15.	60,00	37,66	22,34
16.	60,00	42,80	17,20
17.	64,12	48,79	15,33
18.	65,00	47,08	17,92
19.	67,00	46,22	20,78
20.	73,00	49,22	23,78

Aus ferneren Versuchen folgt, dass nur die Anthrachinonprobe correcte Resultate giebt, da das mit Schwefelkohlenstoff erhaltene Produkt keineswegs reines Anthracen ist. Der Verf. bestätigt die von E. Luck gemachten Angaben, nämlich, dass chemisch reines Anthracen (welches aus dem Rohanthracen sehr schwer zu erhalten ist) bei der Oxydation mit Chromsäure wirklich die theoretische Menge von Anthrachinon liefert, und dass alle neben dem Anthracen in dem Rohanthracen vorkommenden Produkte der Destillation der Steinkohle durch alle gut ausgeführte Oxydation entweder zerstört oder in Stoffe umgewandelt werden, welche in verdünntem Alkali löslich sind. Lucas fand dies namentlich in Bezug auf Naphtalin, Acenaphten, Phenanthren, Carbazol, Pyren, Chrysen und Benzerythren; alle diese Theerprodukte wurden, der Anthrachinon-Probe unterworfen, in Substanzen verwandelt, welche in verdünntem Alkali löslich waren[2]). Lucas fand, dass bei Verwendung von 10 Grm. Chromsäure zur Oxydation von 1 Grm. Rohanthracen das erhaltene Anthrachinon bei einigen Proben wegen unzureichender Oxydation nicht rein war; indem er aber die Menge der Chromsäure auf 15 Grm. vermehrte und 3 Stunden lang kochte, erhielt er als Ergebniss der Probe immer reines Anthrachinon.[3])

1) Jahresbericht 1873 p. 806.

2) In Bezug auf die Richtigkeit dieser Punkte erheben G. E. u. T. H. Davis in St. Helens einige Bedenken. Vergl. Chemic. News 1874 XXX Nr. 780 p. 217.

3) Vergl. ferner E. Luck, Zeitschrift für analyt. Chemie XIII p. 25; Chem. Centralbl. 1874 p. 696.

C. Liebermann[1]) bespricht die Synthese der Anthrachinonsulphosäure. Behr und van Dorp haben mitgetheilt, dass die β-Benzoylbenzoësäure beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid in Anthrachinon übergeht. Verf. hat seitdem eine noch einfachere Modification dieser Synthese gefunden, welche die Leichtigkeit zeigt, mit der β-Benzoylbenzoësäure in Anthracenderivate übergeht. Erhitzt man β-Benzoylbenzoësäure einige Zeit mit rauchender Schwefelsäure, bis Wasser keinen Niederschlag mehr hervorbringt, so ist sie in Anthrachinonsulphosäure verwandelt.

E. Schmidt[2]) liefert Beiträge zur Kenntniss des Anthracens und Chrysens. Nachdem es weder Laurent noch Anderson und Fritzsche gelungen war, Nitroderivate des Anthracens durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf den Kohlenwasserstoff darzustellen, versuchten es Bolley und Tuchschmid[3]), indem sie Anthracen in alkoholischer Lösung mit Salpetersäure in Berührung brachten und dadurch einen Körper erhielten, welchen sie als Mononitroanthracen bezeichneten. Später machte Phipson[4]) Mittheilungen, nach welchen es gelingen soll, durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen ein Mononitroanthracen zu erhalten. Verf. hat letztere Versuche wiederholt und ungefähr die Produkte erhalten, welche Phipson beschreibt, doch hat sich darunter weder ein Mononitroanthracen, noch ein daraus durch Amidiren darzustellendes Amidoanthracen gefunden. Da nun Verf. auch unter Anwendung von Paraanthracen keine einfachen Nitroderivate erhielt, so kommt er zu dem Schluss, dass das Nitroanthracen aus den Lehrbüchern, in welchen es in neuerer Zeit namentlich in Gestalt des Bolley-Tuchschmid'schen Körpers Eingang gefunden hat, vorläufig zu streichen ist.

Verf. beschreibt nun ausführlich ein Produkt, welches er durch Nitriren eines in grüngelben, compacten, festgepressten Stücken im Handel vorkommenden Anthracens in alkoholischer Lösung gewonnen hat: Dinitroanthrachinon-Chrysen, $C_{14}H_6O_2(NO_2)_2C_{18}H_{12}$. Dasselbe krystallisirt in feinen rothen Nadeln und ist in allen Lösungsmitteln, selbst beim Kochen, nur ausserordentlich wenig löslich; so nehmen Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform kaum Spuren davon auf; in etwas beträchtlicherer Menge wird es von siedendem Eisessig gelöst, welcher daher zur Umkrystallisation sich als geeignetstes Lösungsmittel empfiehlt. Der Schmelzpunkt wurde bei 294^0 gefunden, bei welcher Temperatur eine theilweise Spaltung eintritt. Auch durch reducirende, sowie oxydirende Agentien wird das Dinitroanthrachinon-Chrysen in seine Componenten zerlegt, ebenso durch Behandlung mit Salpetersäure oder Schwefelsäure. Je nachdem das eine oder andere dieser Agentien zur Anwendung gebracht ist, wird eine

---

1) C. Liebermann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 805; Chem. Centralbl. 1874 p. 468.

2) E. Schmidt, Journ. für prakt. Chemie 1874 IX p. 241; Chem. Centralbl. 1874 p. 452; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 8 et 9 p. 404; Americ. Chemist 1874 IV Nr. 12 p. 471.

3) Jahresbericht 1870 p. 600.

4) Jahresbericht 1873 p. 810.

Spaltung jener Doppelverbindung dadurch bewirkt, dass bald das Dinitroanthrachinon, bald das Chrysen in Derivate verwandelt wird. — Ausser dieser Verbindung entstehen bei der Nitrirung des Anthracens in alkoholischer Lösung noch eine Anzahl von Nebenprodukten, welche identisch zu sein scheinen mit denen, die durch directe Einwirkung der Salpetersäure entstehen: Anthrachinon und Dinitroanthrachinon; ferner fand sich in der Mutterlauge ein durch Salpetersäure nicht angegriffener Kohlenwasserstoff, welcher sich als identisch mit Phenanthren erwies. Verf. beschreibt hiernach das Verhalten des Dinitroanthrachinon-Chrysens gegen Salpetersäure, Schwefelsäure, gegen Oxydations- und Reduktionsmittel, sowie das Dinitroanthrachinon und das daraus dargestellte Diamidoanthrachinon. Schliesslich macht er Mittheilungen über das Chrysen und dessen Verhalten gegen Brom, Chlor, gegen Reduktionsmittel, gegen Salpetersäure (Nitrochrysen, Dinitrochrysen, Tetranitrochrysen), sowie das durch Oxydation mit Chromsäure erhaltene Chrysochinon.

P. Barbier[1]) macht Mittheilungen über die Einwirkung der Wärme auf die isomeren Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung des Anthracens. Man kennt drei Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{28}H_{10}$: das Anthracen, Phenanthren und Tolan. Alle drei können durch Vereinigung zweier Moleküle Toluol unter Elimination von Wasserstoff hergestellt werden nach der Gleichung $2C_{14}H_8 = C_{28}H_{10} + 3H_2$. Das Toluol selbst aber ist ein complexer Kohlenwasserstoff derivirend von dem Formen und dem Benzol: $C_2H_4 + C_{12}H_6 - H_2 = C_{14}H_8$. Hiernach scheint es möglich, dass die Isomerie der drei Kohlenwasserstoffe von der relativen Anordnung der genannten vier Kohlenwasserstoffmoleküle, aus welchen jene entstehen, herrühre. Zur Feststellung der Constitution erschien es dem Verf. nützlich, die verschiedenen Processe zu studiren, durch welche die drei Kohlenwasserstoffe Anthracen, Phenanthren und Tolan, in Folge successiver Wasserstoffentziehung aus dem Toluol und besonders durch Einwirkung der Wärme auf die Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{28}H_{14}$, welche gleichfalls von dem Toluol deriviren, entstehen. Letztere sind das Dibenzyl, das Ditolyl und das Benzyltoluol. Die Einwirkung der Wärme wurde in folgender Weise ausgeführt. In eine an dem einen Ende geschlossene böhmische Röhre brachte man den betreffenden Kohlenwasserstoff, zog das andere Ende der Röhre so weit aus, dass das Kautschukrohr der Luftpumpe darüber geschoben werden konnte, evacuirte möglichst vollständig und schmolz dann die Röhre völlig zu. Man hüllte dieselbe hierauf mit Metallblech ein und erhitzte sie auf dunkle Rothgluth. In dieser Weise bringt die Wärme weniger complicirte Wirkungen hervor, als wenn man die Dämpfe der Kohlenwasserstoffe durch glühende Röhren leitet, vorausgesetzt, dass die Temperatur 500° nicht übersteigt. Man erhält in der Regel keine kohligen Produkte.

a) Einwirkung der Wärme auf Dibenzyl. Das Dibenzyl ist ein krystallisirter Kohlenwasserstoff, erzeugt durch Einwirkung von Natrium auf Benzylchlorür, und kann durch die Formel $C_{12}H_4,C_2H_2(C_2H_2,C_{12}H_6)$ oder $C_{28}H_{14}$ ausgedrückt

1) P. Barbier, Compt. rend. LXXVIII p. 1769; Chem. Centralbl. 1874 p. 514.

werden. Unter den oben genannten Bedingungen spaltet es sich in der Wärme sehr glatt in Toluol und Stilben nach der Gleichung $2C_{28}H_{14} = C_{28}H_{12} + 2C_{14}H_8$. Nach dem Erhitzen findet man in der Röhre eine braune Flüssigkeit, welche bei der Destillation in bei 110° siedendes Toluol und bei etwa 290° siedendes Stilben zerlegt werden konnte.

β) *Einwirkung der Wärme auf das Stilben.* Das Stilben seinerseits, in obiger Weise behandelt, zerfällt nach der Gleichung $3C_{28}H_{12} = 2C_{28}H_{10} + 2C_{14}H_8$ in Toluol und Phenanthren.

γ) *Einwirkung von Wärme auf das Tolan.* Hier ist die Reaktion nicht so glatt; beim Oeffnen der Röhre findet man Kohle in voluminösen Mengen, imprägnirt durch einen bei 100° schmelzenden, stark nach Diphenyl riechenden Kohlenwasserstoff; überdies entsteht hierbei eine kleine Menge Benzol, doch keine Spur von Phenanthren. Wenn Tolan in geschlossenen Röhren mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure und einer kleinen Menge rothen Phosphors auf 170—180° erhitzt wird, so erhält man wieder Stilben und bei fortgesetzter Einwirkung auch Dibenzyl. Hiernach scheint das auf nassem Wege und bei niedriger Temperatur erhaltene Tolan in ziemlich naher Beziehung zum Dibenzyl zu stehen, wie die folgenden Formeln darthun:

Dibenzyl .	$C_{12}H_4,C_2H_2(C_2H_2,C_{12}H_6)$	$= C_{28}H_{14}$
Stilben . .	$C_{12}H_4,C_2H_2(C_2,C_{12}H_6)$	$= C_{28}H_{12}$
Tolan . .	$C_{12}H_4,C_2\ (C_2,C_{12}H_6)$	$= C_{28}H_{10}$

Ueberdies zeigt die Einwirkung von Jodwasserstoff auf die beiden Kohlenwasserstoffe Tolan und Phenanthren, dass das Stilben ein Hydrür des Tolans ist, da das Phenanthren unter diesen Umständen keine Spur von Stilben giebt. Die Einwirkung der Wärme auf das Stilben oder das Tolanhydrür bewirkt also zugleich mit der Wasserstoffentziehung eine intramoleculare Umwandlung, in Folge deren die Benzolreste sich zu Phenanthren vereinigen:

$$\underbrace{C_{12}H_4,C_2H_2(C_2,C_{12}H_6)}_{\text{Stilben}} = \underbrace{C_2,C_{12}H_4(C_{12}H_4,C_2H_2)}_{\text{Phenanthren.}} + H_2$$

Berthelot hat vor einigen Jahren über eine Erscheinung ähnlicher Art berichtet, nämlich über die Umwandlung von Aethylbenzol in Xylol durch Wärme. Bei dieser Gelegenheit macht Verf. noch Mittheilung über einen neuen Körper, welcher neben dem Stilben bei der Destillation des Benzylsulphids entsteht. Derselbe hat die Zusammensetzung $C_{28}H_{12}S_2$; mehrere Male aus Alkoholäther umkrystallisirt, schmilzt er bei 168—169° und bildet dünne, glänzende Krystallblättchen, welche sublimirbar sind.

C. Graebe[1]) macht Mittheilungen über die Synthese des Phenanthrens aus Toluol. Verf. hat die Versuche Berthelot's, welcher beim Durchleiten von Toluol durch eine glühende Röhre neben anderen Produkten Anthracen erhielt, wiederholt und dieselben nur im Allgemeinen bestätigt. Er erhielt, wie Jener, Benzol und unverändertes Toluol, Naphtalin

---

1) C. Graebe, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 48; Chem. Centralbl. 1874 p. 230; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 2 p. 87.

dagegen nicht. Das Hauptprodukt bestand, wie bei Berthelot, aus flüssigen, zwischen 270 und 280° siedenden Kohlenwasserstoffen, aus denen sich in der Kälte noch geringe Mengen von Krystallen ausschieden, die sich als Diphenyl erwiesen. Nach Oxydationsversuchen bestehen die flüssigen Kohlenwasserstoffe aus einem oder wahrscheinlicher zwei Ditolylen. Benzyltoluol konnte Verf. bisher nicht nachweisen. — Dagegen fand er in dem zwischen 300 und 360° siedenden Antheile Phenanthren, dessen Gegenwart dadurch nachgewiesen wurde, dass er diese Fraktion oxydirte und darauf mit Hülfe von saurem schwefligsaurem Natron Phenanthrenchinon erhielt.

Ch. Caspers[1]) (in Newcastle-on-Tyre) liess sich (in England) ein Patent auf ein Verfahren des Reinigens des rohen Anthracen's geben, welches in der Behandlung desselben mit leichtem Theeröl, Fällen aus der Lösung mit Wasser und Sublimation besteht.

Eine neue Darstellungsweise von Anthrachinon. Dieses Zwischenprodukt der Alizarinfabrikation wird nach einem Patent von C. Rumpf (in Newyork) und F. Bayer, F. Weskott und A. Siller[2]) (in Barmen) durch Erhitzen eines Gemisches von 1 Th. Anthracen mit 1—5 Thln. Braunstein bei 200° C. dargestellt. Das hierbei auftretende Anthrachinon werde sofort als Sublimat erhalten. Gegenwärtig wird dasselbe — sagt Adolf Ott — noch überall durch Oxydation des Anthracens mit doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Essigsäure dargestellt. Sollte indess das neue Verfahren sich bewähren, so würde der immer noch in nicht unerheblichem Umfange betriebene Krappanbau bald aufhören müssen. (Da nach Wartha[3]) das Anthrachinon zu Alizarin oxydirt werden kann, so wäre somit ein directer Weg der Darstellung des Anthracens zu Alizarin nicht unmöglich. d. Red.)

Das Verfahren zur Darstellung von künstlichem Alizarin, welches sich Meister, Lucius & Brüning in Höchst bei Frankfurt a. M. in verschiedenen Staaten patentiren liessen und welches im vorigen Jahresbericht[4]) kurz erwähnt wurde, ist nach der engl. Patentbeschreibung[5]) folgendes. Gereinigtes, zwischen 207° und 210° C. schmelzendes Anthracen wird in Thon- oder emaillirten Eisengefässen mit einem Viertel seines Gewichts Kaliumdichromat und 12 Gewichtsthln. Salpetersäure von 1,05 specifischem Gewicht etwa drei Stunden lang erhitzt. Das resultirende rohe Anthrachinon wird in 6 Thln. kochender Salpetersäure von 1,5 specifischem Gewicht gelöst; man ist vollständiger Lösung sicher, wenn eine Probe nach Abkühlen kein Anthrachinon absetzt. Die Lösung enthält nunmehr Mononitroanthrachinon, welches durch Zusatz von Wasser als gelber Niederschlag abgeschieden wird. Das gewaschene und getrocknete Mononitroanthrachinon

1) Ch. Caspers, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 749 p. 156.
2) A. Siller, Arbeitgeber 1874 Nr. 914 p. 11819.
3) Jahresbericht 1870 p. 602.
4) Jahresbericht 1873 p. 814.
5) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 662; Dingl. Journ. CCXII p. 444; Polyt. Centralbl. 1874 p. 668; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 216; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 12 p. 576.

wird mit 9 bis 12 Gewichtsthln. Aetznatronlösung von 1,3 bis 1,4 specifischem Gewicht in geeigneten Gefässen auf 170 bis 220° C. erhitzt. Das Erhitzen wird eingestellt, wenn eine herausgenommene Probe auf Zusatz von Salzsäure keine weitere Vermehrung an Niederschlag mehr zeigt. Die abgekühlte Masse wird in kochendem Wasser gelöst, filtrirt und der Farbstoff aus dem heissen Filtrate durch eine Säure niedergeschlagen. Der braungelbe Niederschlag kann nach Auswaschen sogleich zu Färbezwecken verwendet werden. Reines Alizarin kann man durch Extraction mit Aether u. s. w. erhalten. Der am Filter bleibende Rückstand der alkalischen Masse, hauptsächlich aus Anthrachinon bestehend, kann wieder nitrirt u. s. w. verarbeitet werden. Die saure Mutterlösung des Mononitroanthrachinons und die Säure, welche durch Condensiren der beim Oxydiren des Anthracen zu Anthrachinon sich verflüchtigenden Dämpfe gewonnen wird, können natürlich wieder benutzt werden. Zur Darstellung von Alizarin und Isopurpurin liessen sich G. Auerbach und T. Gessert[1]) (in Elberfeld) folgendes Verfahren (in England) patentiren: Anthracen wird mit concentrirter Schwefelsäure stark erhitzt, das Produkt mit Wasser verdünnt und mit einem Aetzalkali oder einem Alkalicarbonat neutralisirt. Die Masse enthält dann neutrale Sulfate der angewendeten Alkalien und saure Sulfate derselben. Die ersteren werden durch Filtration oder Krystallisirung abgeschieden, die letztern durch weitern Zusatz von Soda oder Potasche neutralisirt. Das neutralisirte Produkt wird dann mit Aetznatron oder Aetzkali erhitzt, bis eine bläuliche oder rothe Farbe entsteht und dann durch Zusatz einer Säure Alizarin oder Isopurpurin gefällt. Versmann[2]) veröffentlicht eine umfangreiche Abhandlung über das künstliche Alizarin.

Ueber die fabrikmässige Darstellung des künstlichen Alizarin macht Ad. Ott[3]) ausführliche Mittheilungen. Von den verschiedenen Methoden zur Ueberführung von Anthracen in Alizarin hat man sich in der Praxis im Allgemeinen an diejenige gehalten, welche im englischen Patent von Graebe, Liebermann und Caro vom 25. Juni 1869 beschrieben ist[4]). Dieselbe beruht auf der Oxydation des Anthracen zu Anthrachinon, Behandeln des Anthrachinon mit concentrirter Schwefelsäure zur Gewinnung von Bisulfoanthrachinonsäure, Ueberführung der Bisulfoverbindung in das entsprechende Natronsalz und Schmelzen des letztern mit Natronhydrat, wobei sich Alizarin bildet[5]).

---

1) G. Auerbach und T. Gessert, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 458.

2) Versmann, Journ. of. the Soc. of arts 1874 March 27 p. 414; American Chemist 1874 IV Nr. 11 p. 423; Chemic. News 1874 XXX 778 p. 180; 779 p. 203; 780 p. 213; 781 p. 222; 782 p. 235.

3) Ad. Ott, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 425; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1359 und 1566; Chemic. News 1874 XXX Nr. 771 p. 113.

4) Jahresbericht 1870 p. 606 und 607.

5) Es ist nicht unerwähnt zu lassen, dass auch von anderer Seite eingehende Beschreibungen der Fabrikation von künstlichem Alizarin vorliegen, so von Emil Kopp (künstl. erzeugte Farbstoffe, Braunschweig 1874 p. 411) und von G. Auerbach (Das Anthracen und seine Derivate, Berlin 1873 p. 101). d. Red.

α) Darstellung des Anthrachinon ($C_{14}H_8O_2$). Die Ueberführung des Anthracen in Anthrachinon geschieht gewöhnlich durch zweifach chromsaures Kali und Schwefelsäure; manche Fabrikanten lassen hierbei, namentlich gegen das Ende der Operation, auch etwas Salpetersäure mit einwirken. Das Anthracen und das Bichromat werden innig mit einander vermischt und es wird die Schwefelsäure, in verdünntem Zustande, nur allmälig zugegeben. Im Grossen wird die Operation in mit Bleiblech ausgefütterten Bottichen unter Einleiten von Dampf vorgenommen. Durch Beifügung von Essigsäure zum Gemisch von Bichromat und Anthracen geht zwar die Reaktion bedeutend glatter von statten, allein diese Säure wird wohl nur da angewendet werden, wo sie billig zu haben ist. Je nachdem man Essigsäure nimmt oder nicht, muss auch die Menge der Schwefelsäure abgeändert werden. Verf. bediente sich im Kleinen beispielsweise des folgenden Verfahrens. 1 Th. Anthracen wurde mit $2^1/_2$ Th. Kalibichromat vermischt, hierzu wurden 4 Th. Holzessigsäure gegeben und nachdem eine Zeit lang erhitzt worden war, wurden 6 Th. englische Schwefelsäure, mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, allmälig zugefügt. Er erhitzte die Flüssigkeit auf dem Wasserbade, bis keine Reaktion mehr stattfand. Die Ausbeute war der theoretischen fast gleich. Casimir Nienhaus (Chemiker in Zürich) hat versucht, ob sich nicht auch Anthrachinon bilde, wenn man statt Schwefelsäure Salpetersäure anwendet, und dabei ein schmieriges Produkt erhalten, welches durch Behandlung mit Schwefelsäure salpetrige Säure entwickelte, allein durch momentanes Zusammenbringen mit rauchender Schwefelsäure sofort in ein körniges Produkt überging, welches sich als reines Anthrachinon zu erkennen gab. Das hieraus dargestellte Alizarin zeigte die nämlichen Eigenschaften wie solches, welches auf gewöhnliche Weise bereitet war. Nienhaus giebt an, folgende Verhältnisse angewendet zu haben: 100 Th. Anthracen, 25 Th. Kalibichromat und 12 Th. Salpetersäure von 1,05 specifischem Gewicht.

Das aus käuflichem Anthracen dargestellte Anthrachinon bedarf gewöhnlich noch einer Reinigung. Diese wird auf die Weise vorgenommen, dass man das Rohanthrachinon bei etwa 70° C. in gusseisernen Gefässen in concentrirter Schwefelsäure löst und so lange erhitzt, bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelt. Hierauf wird es mit Wasser gefällt, gesammelt, gut ausgewaschen, ausgepresst und in einer Kammer bei 50° getrocknet. So gereinigt bildet es ein grünlichgraues, unfühlbares Pulver.

β) Bereitung des Alizarin ($C_{14}H_6O_2\left\{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right.$). Besitzt man das nach oben beschriebenem Verfahren erhaltene Anthrachinon, so ist der erste Schritt zur Darstellung von Alizarin die Ueberführung des Anthrachinon in Bisulfanthrachinonsäure $C_{14}H_6O_2\left\{\begin{matrix}SO_3H\\SO_3H\end{matrix}\right.$. Diese wird gewonnen durch Auflösen von 1 Th. Anthrachinon in 4 bis 5 Th. Nordhäuser Schwefelsäure und Erhitzen des Gemisches auf 270 bis 290° C. Es ist hierbei wichtig, so rasch wie möglich zu verfahren und die Temperatur nicht über die angegebene Grenze zu steigern, weil sich sonst ziemliche Mengen von Phtalsäure bilden. Im Grossen hält man die Operation nach 2 Stunden für beendigt. Sie wird

am besten in gusseisernen Gefässen vorgenommen. Da bei der hohen Temperatur ziemlich viel Anthrachinon sublimirt, so verbindet man die Gefässe zweckmässig mittelst Leitungsröhren mit einem hölzernen Kasten, wo sich das Sublimat absetzt. Die Angabe, dass durch Zusatz von 1 bis 2 Proc. verdünnter Salpetersäure zur Schwefelsäure dieser Sublimation vorgebeugt werden könne, muss wohl auf einem Irrthum beruhen. Das Produkt der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Anthrachinon stellt nach dem Erkalten eine schwarze, pechartige Masse dar. Zur Darstellung von bisulfanthrachinonsaurem Natron wird diese mit viel Wasser ausgekocht, die Flüssigkeit filtrirt, das klare, schwach gelblich gefärbte Filtrat mit Kreide gesättigt, wobei schwefelsaurer Kalk sich absetzt und ein Kalksalz der betreffenden organischen Säure entsteht, alsdann wird die filtrirte, bräunlichroth gefärbte Lösung mit kohlensaurem Natron zersetzt, wobei sich körniger kohlensaurer Kalk abscheidet. Das bisulfanthrachinonsaure Natron $C_{14}H_6O_2 \left\{ \begin{matrix} SO_3Na \\ SO_3Na \end{matrix} \right.$ sieht in Lösung einer Abkochung von Rothholz ähnlich, durch Abdampfung erhält man bräunliche Krusten. Die Ausbeute anbetreffend, so erhält man bei richtiger Arbeit aus 1 Th. Anthrachinon beinahe 2 Th. Natrium-Bisulfosalz, d. i. fast die theoretische Menge.

Aus dieser Verbindung kann sowohl Alizarin mit Gelbstich als solches mit Blaustich dargestellt werden und zwar auf folgende Weise. Man dampft die Lösung auf 20° Bé. ein und lässt erkalten. Was sich dann absetzt, gibt bei nachmaliger Behandlung Alizarin mit Blaustich, die Flüssigkeit gibt solches mit Gelbstich. Nach Ansicht der Fabrikanten besteht erstere Verbindung aus bisulfanthrachinonsaurem Natron, letztere aus dem Monosulfosalz, allein es ist wahrscheinlicher, dass die gelbe Nüance auf Rechnung eines noch nicht näher bekannten gelben Farbstoffes zu setzen ist. Zur Ueberführung in Alizarin wird das Sulfosalz auf eine bestimmte Concentration gestellt und mit Natronhydrat behandelt, wodurch die beiden Säurereste (SO_3H) durch zwei Hydroxyle (HO) ersetzt werden nach der Formel:

$$C_{14}H_6O_2 \left\{ \begin{matrix} SO_3Na \\ SO_3Na \end{matrix} \right. + 2\ NaOH = C_{14}H_6O_2 \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \right. + 2(Na_2SO_3).$$

Die Operation wird in gusseisernen mit Rührwerk versehenen Kesseln bei einer Temperatur von 170 bis 220° C. vorgenommen. Die Kessel befinden sich in Oelbädern; die Arme des Rührwerkes sind pflugscharähnlich geformt. Das feste Natronhydrat wird nur nach und nach zugegeben. Wird zu stark erhitzt, so kann auf Kosten eines Theiles der Bisulfanthrachinonsäure leicht eine Rückbildung zu Anthrachinon und selbst zu Anthracen stattfinden. Diese Körper finden sich dann sublimirt an dem Deckel des Gefässes. Die Dauer der Operation wechselt natürlich je nach der Grösse der in Arbeit genommenen Quantität und anderen Umständen. Beim fabrikmässigen Betrieb erhitzt man immer mehrere 24 Stunden. Wenn die blaue Färbung der Schmelze in's Violettblau überzugehen beginnt, so nimmt man von Zeit zu Zeit eine Probe heraus, löst sie in Wasser und setzt einige Tropfen Salzsäure hinzu. Scheiden sich nach einigen Minuten reichlich Flocken von Alizarin aus, so ist man jedenfalls dem Zeitpunkte sehr nahe, wo eingehalten werden

muss, oder hat ihn schon erreicht. Dies lässt sich dann durch Probennehmen in kurzen Zwischenräumen leicht constatiren. Nach Beendigung dieser Operation wird der Inhalt mit Wasser aufgenommen und in hölzernen Standen das Alizarin durch eine Mineralsäure ausgefällt. Hierauf wird es in einer Filterpresse tüchtig ausgesüsst, und damit der aus feinen Flocken bestehende Farbstoff suspendirt bleibe, wird die Masse in einem eigenen Rührapparat einer mehrstündigen Agitation unterworfen, um alsdann als 10- oder 15procentige Pâte in den Handel gebracht zu werden.

Der Jahresbericht der Handelskammer in Barmen pro 1874 [1]) bringt Mittheilungen über die Fabrikation von künstlichem Alizarin. Nicht allein in Deutschland, sondern auch auf den anderen Consumtionsplätzen nimmt das deutsche Alizarin unwiderlegbar den ersten Rang ein. Man hat energisch an der Vervollkommnung der Qualität gearbeitet und darin entschieden reussirt. Damit ist das Schicksal der Krappwurzel mit deren Derivaten unwiderruflich besiegelt, eine Thatsache, die jetzt selbst von den krappbauenden Districten nicht mehr bezweifelt wird. Die Agitation, welche zu Anfang des Jahres 1873 von den Krapp-Interessenten in Scene gesetzt wurde, um darzuthun, dass Alizarin der *Fleur de Garance* etc. an Echtheit und Schönheit ungemein nachstehe, ist vergeblich gewesen. Alizarin führte sich nicht allein überall ein, sondern wird dem Garancin vorgezogen, weil es sich einfacher verarbeiten lässt und sich dabei in jeder Hinsicht als eben so echt und schön wie Krapp und dessen Extracte erwies. Der einzige Markt, an dem ersteres noch nicht eingebürgert ist, ist der nordamerikanische. Dort waren die Gegner desselben im Stande, einen Zoll von 20 Proc. durchzusetzen, während Krapp und dessen Derivate nach wie vor frei zugelassen werden. Nichtsdestoweniger findet Alizarin mehr und mehr Anklang und der Einfluss der nordamerikanischen Fabrikanten wird den Zoll um so eher beseitigen, als Krapp nicht in den Vereinigten Staaten cultivirt wird. Die Befürchtungen, dass Alizarin behufs gänzlicher Verdrängung des Krapp nicht in hinlänglicher Quantität geliefert werden könne, haben sich als grundlos herausgestellt; nicht minder die Annahme, dass Anthracen nicht in genügender Menge zu beschaffen sei. Es sind von allen Seiten energische Anstrengungen gemacht worden, den Anforderungen der Nachfrage zu entsprechen. Bestehende Fabriken haben sich vergrössert, neue sind entstanden und der Bericht glaubt nicht zu hoch zu greifen, wenn er annimmt, dass die Wupperthaler Produktion, welche in 1873 während der ersten 6 Monate ca. 3000 Pfd. 10procentiges Alizarin pro Tag betrug, in der zweiten Hälfte des Jahres auf ca. 4000 Pfd. pro Tag gestiegen ist und in 1874 das doppelte Quantum erreichen wird. Wie schon erwähnt, zeigte sich durchaus kein Mangel an Rohmaterial — Anthracen; im Gegentheil hat in Folge verbesserter Ausbeute die ebenfalls vermehrte Produktion desselben der Nachfrage mehr als genügt und sind Preise dafür im Ganzen billiger geworden, sie stellten sich für ca. 40procentige Waare auf 4 sh. pro 100 Pfd. Hauptbezugsquelle ist England, welches

1) Jahresbericht der Handelskammer in Barmen 1874, daraus in Deutsche Industriezeit. 1874 p. 236.

etwa 1500 Tons liefert und durch einen bis vor kurzer Zeit nicht gekannten Artikel, der unausgenutzt blieb, jetzt einen enormen Reingewinn erzielt. A. Kekulé[1]) liefert höchst interessante Beiträge zur Produktionsstatistik des künstlichen Alizarins (und zur Geschichte der Entdeckung desselben)[2]).

5. Anhang zu den Theerfarben. E. Croissant und L. Bretonnière[3]) (in Lavalle) stellen Farbstoffe (Mercaptofarben) aus Sägespänen, vermodertem Holz, Horn, Kleie, Stärkemehl, Kleber, Moosen, Abfällen von Baumwolle und Papier, Gerbstoffen, Aloë etc. etc. her. Nach den in die Oeffentlichkeit gedrungenen Notizen beruht das neue Verfahren auf der Entfernung von Wasserstoff aus den genannten organischen Substanzen mittelst des Schwefels bei hoher Temperatur. Die dadurch erhaltenen Produkte nennen Croissant & Bretonnière organische Sulfüre, worin der Wasserstoff durch Schwefel ersetzt sei. An der Luft oxydiren sich diese Sulfüre und bei Einwirkung von Säuren entwickeln sie Schwefelwasserstoff. — Um z. B. Kleie in Farbstoff zu verwandeln, schüttet man dieselbe in einen Kessel von Eisenblech mit vorspringendem Rande, setzt Aetznatron und Schwefelblumen in bestimmten Verhältnissen zu, verarbeitet das Ganze zu einer gleichförmigen Masse, schliesst den Kessel mit einem Deckel und erhitzt ihn in einem Ofen auf 250 bis 300° C. Das dabei entstehende Schwefelnatrium wirkt auf die organische Substanz, gibt an dieselbe Schwefel ab und gleichzeitig entweicht viel Schwefelwasserstoff. Nach beendigter Operation findet man in dem Kessel eine schwarze, zerreibliche, hygroscopische, in Wasser vollständig und mit schöner saftgrüner Farbe lösliche Masse. Die Lösung riecht knoblauch- oder mercaptanartig und besitzt eine ausserordentlich grosse Affinität zu organischen Fasern, welche dadurch ohne Beizmittel gefärbt werden. Je nach den Mischungsverhältnissen und der eingehaltenen Temperatur gibt ein und derselbe Körper mehrere Nüancen; einzelne Stoffe, wie die Extracte der Farbhölzer, Aloë etc., liefern schon in der Kochhitze Farben, während andere, wie Holzfaser, Kleie etc., eine höhere Temperatur erfordern. Hier zwei derartige Beispiele:

1.	Aloë	3 Kilo
	Aetznatronlauge von 40° Bé. .	10 Liter
	Wasser	10 „
	Schwefelblumen	3 Kilo

Man operirt in der Siedehitze und erhält Graulila. In höherer Temperatur entsteht Dunkelbraun.

2.	Humus	20 Kilo
	Normales Sulfür	40 Liter

1) A. Kekulé, Dingl. Journ. CCXIII p. 262.

2) Jahresbericht 1873 p. 814.

3) E. Croissant und L. Bretonnière, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 177, 185, 218; Industrie-Blätter 1874 XVI p. 137; Reimann's Färberzeit. 1874 Nr. 18 p. 140; Dingl. Journ. CCXI p. 404; Würtemberg. Gewerbebl. 1874 p. 294; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1310; Monit. de la teinture 1873 Oct. 20; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 1 p. 41; Chemic. News 1874 XXX Nr. 377 p. 180.

Dieses normale Sulfür enthält 70 Liter Natronlauge von 40⁰ Bé., 65 Liter Wasser und 30 Kilo Schwefel.

Die Vortheile der Herstellung der neuen (mit Aufwand von viel Reclame in die Welt geschickten) Farben sollen (nach Wirth und Comp.) sein:

1. Die Fabrikation sei so einfach wie möglich, sie erfordert weder kostspielige Einrichtungen noch complicirte Apparate, wenig Arbeit und die Operation ist hinsichtlich des Ergebnisses eine vollständig sichere.

2. Das Färbevermögen der neuen Farben sei bedeutend grösser als das der meisten anderen Stoffe.

3. Die Farben seien sehr haltbar und widerstehen sowohl Säuren als Alkalien besser als eine der bisher angewendeten.

4. Sie seien billiger als die allergewöhnlichsten Farbstoffe, namentlich in Anbetracht ihrer ganz ausserordentlichen Färbekraft. 1 Kilo Farbe aus Sägespänen z. B. kostet wenig mehr als die Hälfte von Campeche-Extract und liefert vier Mal so viel Farbstoff.

Das neue Verfahren gestatte also, auf die einfachste Weise und ohne grosse Kosten Stoffe zu Farben zu verarbeiten, die überall zu haben sind und nur geringen Werth besitzen; es gestatte ferner, direct aus diesen Stoffen eine fast unbegrenzte Reihe vollständig neuer Farbstoffe in den verschiedensten Nüancen herzustellen. Die neuen Farben sind alle im Wasser löslich, wenn man sie mit gewissen Substanzen, die jetzt schon in den Färbereien angewendet werden, behandelt. Auf diese Weise kann man Campecheholz, Brasilienholz, Cuba, Kastanien, Guajak, Sandal u. A. als Mehl oder Extract verwenden, ferner Catechu, Krapp und die schon gekochten Abfälle des letztern, Gelbholz, Ruku (Orleans) etc. Die hauptsächlichsten Farben, welche bis jetzt hergestellt wurden, sind: Schwarz, Grau aller Art, Violett, Gelb, Kastanienbraun, Catechu, Havanna, Ocker, Mais- und Olivengelb, sowie ihre Nüancen. Die Nüancen braucht man nicht durch Mischen herzustellen, sondern man hat es vollständig in der Hand, sofort die richtige Nüance direct zu fabriciren. Fixirt werden die Farben durch Kaliumbichromat, Zinksulfat, Eisenvitriol, Kupfervitriol, Bleizucker etc. [1]); das Garn oder Zeug wäscht man dann aus und macht es in einer Lösung kochender Soda fertig. Bei Seide und Wolle neutralisirt man einen etwaigen Ueberschuss von Kali, der schädlich werden könnte, durch irgend eine Säure, z. B. Essigsäure. Das verwendete Wasser darf keinen Kalk enthalten. Um Baumwolle oder Garn zu färben, löst man den Farbstoff in Wasser von 60⁰ C. und behandelt dieselben darin auf gewöhnliche Weise. Dann lässt man Kaliumbichromat kochend darauf einwirken, wodurch der Farbstoff fixirt und unlöslich gemacht wird. Ueber die Mercaptofarben gab das chemische Comité des Gewerbevereins in Mühlhausen i. E. auf Grund von Versuchen sein Gutachten dahin ab, dass dieselben sowohl in der Färberei wie in der Druckerei sehr solide, aber nicht sehr lebhafte und wenig verschiedenartige Nüancen liefern. Der Herstellungspreis scheine niedrig zu sein und jedenfalls werden sich diese Farbstoffe in der Färberei für einfache, sehr ächte Genres mit Vortheil verwenden lassen,

1) Vergl. Brochüre der Patentfarbenfabrik in Göttingen 1874 p. 8.

bezüglich der Verwendung in der Druckerei seien noch weitere Erfahrungen abzuwarten.

Die Farbstoffe von Croissant & Bretonnière werden im Grossen von der Patentfarbenfabrik E. Freise in Göttingen fabricirt.

O. Witt[1]) (in Zürich) hat die aus der Göttinger Fabrik bezogenen Farben, für welche wir den Namen Mercaptofarben (zu Ehren der Arbeiten von J. Wislicenus[2]) über die Mercaptosäure, von denen, wie es scheint, hier Derivate vorliegen) vorschlagen, einer vorläufigen Untersuchung unterworfen. Diese Körper stellen in trockenem Zustande eine schwarze, poröse, sehr leichte Masse von furchtbarem Mercaptangeruch dar. In warmen Wasser sind sie leicht löslich und ertheilen demselben eine schwarz- bis grünbraune Färbung. Von allen Metallsalzen, mit Ausnahme der Alkaliverbindungen, werden sie bräunlich oder schwarz gefällt. Auch chromsaures Kali, ferner viele organische Körper, wie Gummilösung und alle anderen in der Kattundruckerei gebräuchlichen Verdickungsmittel fällen sie sofort. Diese grosse Leichtigkeit, mit der die Körper namentlich durch Metallsalze gefällt werden, liess alsbald vermuthen, dass hier noch eine kräftigere Affinität wirke, als blos die einer Säure zu verschiedenen Metalloxyden. Auch war das Verhalten zu chromsaurem Kali auffallend. Dies Alles, sowie der Mercaptangeruch, und das Aussehen des Körpers, der einer gut gelungene Kalischmelze glich, brachte den Verf. auf die Vermuthung, dass die fraglichen Körper durch Schmelzen von Kohlenhydraten mit Alkalisulfhydraten erzeugt werden, eine Vermuthung, die durch eine Mittheilung aus einer Mühlhauser Fabrik, welche ebenfalls diese Farbstoffe darstellt, bestätigt wurde[3]). Es entstehen bei der Schmelze die Alkalisalze complicirter „Mercaptosäuren", Körper, deren wenige bis jetzt bekannte Repräsentanten nur ungenügend studirt sind und sich namentlich durch ihre leichte Fällbarkeit auszeichnen. Ein Theil der Schmelze zerfällt weiter in einfachere Schwefelverbindungen — daher der furchtbare Mercaptangeruch. Der Verf. reservirt sich das Studium der Einwirkung schmelzenden Natriumsulfhydrats auf Kohlenhydrate. Das Färben mit diesen Körpern geschieht in einfacher Weise. Man imprägnirt den Stoff mit der Lösung des Farbstoffs, taucht ihn alsdann in die siedende Lösung eines Fällungsmittels und die Färbung — ein unbestimmtes Grau und Braun — ist fertig. Für den Druck bringt man auf das Gewebe irgend ein Metallsalz, fixirt dasselbe und färbt in der Farbstofflösung aus.

A. W. Hofmann[4]) gab Beiträge zur Geschichte des Coeru-

---

1) O. Witt, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1530 u. 1746.

2) J. Wislicenus, Zeitschrift für Chemie 1865 p. 621; Chem. Centralbl. 1866 p. 200.

3) Von Interesse ist die Beobachtung von E. Kopp, dass trocknes Natriumacetat mit Schwefel bis nahe zum Rothglühen erhitzt, eine kohlige Masse liefert, aus der sich ein ganz analoger Farbstoff ausziehen lässt. Vergl. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1746.

4) A. W. Hofmann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 78; Reimann's Färber-Zeit. 1874 Nr. 7 p. 53; Polyt. Centralbl. 1874 p. 267; Chem. Centralbl. 1874 p. 263; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 2. p. 85; Chemic. News 1874 XXIX Nr. 749 p. 156; American Chemist 1874 IV Nr. 12 p. 470.

lignons. Von G. Krell, Director der Holzessigfabrik zu Rübeland im Harz, erhielt der Verf. ein Oel, welches unter den letzten Produkten der Destillation des Buchenholztheeres auftritt. Aus diesem liess sich eine farblose, kreosotartig riechende, bei 270° siedende, mit den fixen Alkalien sowohl als auch mit Ammoniak zu krystallinischen Salzen erstarrende Flüssigkeit isoliren, welche, mit Kaliumdichromat zusammengebracht, sich rasch bräunt, um nach einigen Augenblicken zu einer verfilzten Masse violett schillernder Krystalle zu erstarren. Diese ergeben sich als identisch mit dem Coerulignon von Liebermann[1]). Die Bemerkung von C. Marx[2]) (in Stuttgart), dass das Cedriret und das Coerulignon identisch seien, hat ihre volle Richtigkeit, wie A. W. Hofmann[3]) und C. Liebermann[4]) anerkennen.

γ) *Färberei und Zeugdruck*[5]).

J. C. Ramsdon u. J. M. Tankard[6]) liessen sich *zwei* Verfahren des Färbens von Woll- und Baumwollgarn (für England) patentiren. Nach dem *einen* setzt man die Gespinnste der Einwirkung von gasförmigen Produkten der Destillation von Steinkohle aus (und was dann? d. Red.); nach dem *anderen* werden die mit Bleiacetat mordancirten Stoffe mit Schwefelkohlenstoff behandelt (wozu? d. Red.).

Weil[7]) (in Nancy) liess sich in Frankreich ein Verfahren des Fixirens von Farbstoffen auf Zeugen, genannt: Process Fernandine, patentiren, welches wesentlich darin besteht, dass die Farben, nachdem sie auf das Gewebe gebracht wurden, mit einer Schicht Collodium überzogen werden.

J. Higgin und J. Stenhouse[8]) beschreiben ein Verfahren zur Wiedergewinnung der in der Druckerei zum Kothen

---

1) Jahresbericht 1873 p. 817, 827.
2) Jahresbericht 1873 p. 828.
3) A. W. Hofmann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1875 p. 68.
4) C. Liebermann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1875 p. 68.
5) *Berichtigung.* Irrthümlicher Weise ist in der im vorigen Jahresberichte 1873 p. 825 besprochenen Arbeit von P. Schützenberger und de Lalande über die neue Indigoküpe durchweg unterschwefligsaures Natron statt hydroschwefligsaures Natron gesagt. Letzteres Salz bildet sich, wenn man eine wässrige Lösung von Natriumbisulfit mit Zink unter Ausschluss der Luft in Berührung bringt:

$$SO_2 + H_2O + Zn = ZnSO_3 + H_2 \text{ und } SO_2 + H_2 = \underbrace{H_2SO_2}_{\text{hydroschweflige Säure}}$$

und das Zink als Zinkoxyd mit kohlensaurem Natron fällt. Das Natriumsalz hat die Formel $NaHSO_2$, das zweite Atom Wasserstoff ist nicht durch Metalle ersetzbar.
6) J. C. Ramsdon und J. M. Tankard, Berichte der deutschen. chem. Gesellschaft 1874 p. 1033.
7) Weil, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 1 p. 46.
8) J. Higgin u. J. Stenhouse, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1298; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1311.

benutzten Phosphorsäure- und Arsensäuresalze. Um die Arsen- und Phosphorsalze aus den zum Fixiren (dem sogenannten „Kothen") der Beizen gebrauchten Lösungen wiederzugewinnen, verfahren die Genannten folgendermaassen: Das Abflusswasser wird mit einem Eisen- oder Mangansalze vermengt, das Gemenge durch Zusatz von Kalkmilch alkalisch gemacht und absetzen gelassen. Der das Arsen und den Phosphor enthaltende Niederschlag wird nach dem Decantiren der darüber stehenden Flüssigkeit auf Tuchfiltern drainirt, eine Probe desselben auf den Gehalt an Basen geprüft, und die ganze Masse mit soviel Einfach-Schwefelnatrium versetzt, dass ein Aequivalent desselben auf je ein Aequivalent Base kommt; das so erhaltene Gemisch wird mit Wasser flüssig gemacht und in mit Dampf erhitzten Pfannen zwei Stunden lang gekocht. Die resultirende klare Lösung enthält arsenig-, arsen- und phosphorsaures Natron; sollte in derselben auch ein wenig Schwefelnatrium zugegen sein, so oxydirt man es mittels unterchlorigsauren Natrons. Die Lösung ist nun zu neuem Kothen verwendbar; in Fällen wo sie zu alkalisch befunden wird, neutralisirt man sie mit einer Mineralsäure.

Zum Fixiren von Berlinerblau auf Stoffen empfiehlt Alb. Scheurer[1]) eine Lösung von Berlinerblau in einer alkalischen Lösung von weinsaurem Ammoniak. Eine dunkle Nüance wird erhalten mit einer Lösung von 50 Theilen Weinsäure, 190 Theilen Ammoniak und 110 Theilen trocknem, gepulverten Berlinerblau auf 150 Theile Wasser; zur Beschleunigung der Lösung wird schwach erwärmt. Zum Färben nimmt man die Stoffe durch diese Lösung und dann nach dem Trocknen durch eine Säure; für die Druckerei wird die Lösung mit dem gleichen Gewicht dicken Traganthwasser versetzt und nach dem Drucken und Trocknen werden die Zeuge ebenfalls durch eine Säure genommen. Nach dem Färben oder Drucken zeigt das Zeug eine sehr dunkelviolette Farbe, die sich durch das Trocknen entwickelt; unmittelbar bei Berührung mit einer Säure geht dieselbe in Blau über. Der Farbstoff wird fast vollständig fixirt und gibt beim Waschen auffällig wenig ab.

Zum Blaufärben von Seide sind seit Jahren immer wieder Verfahrungsweisen vorgeschlagen worden, die auf Anwendung von Molybdänsäure[2]) beruhen. Jetzt findet sich in den technischen Zeitschriften wieder folgende Notiz von R. Böttger[3]). Das Molybdänblau besteht aus molybdänsaurem Molybdänoxyd, verbunden mit molybdänsaurem Zinnoxyd. Um damit Seide zu färben, imprägnirt man diese mit einer concentrirten Lösung von molybdänsaurem Ammoniak, lässt sie abtrocknen, bringt sie in ein lauwarmes salzsaures Bad, und ohne sie in Wasser abzuwaschen in eine Auflösung von Zinnchlorür. Nach erfolgtem Aussüssen und Trocknen erscheint die Seide, je nach der Anwendung einer concentrirten oder ver-

1) Alb. Scheurer, Bullet. de la soc. industrielle de Mulhouse 1874 p. 377; Dingl. Journ. CCXIV p. 170; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1501; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 434; American Chemist 1874 V Nr. 4 p. 150.

2) Vergl. Jahresbericht 1856 p. 339; 1871 p. 759.

3) R. Böttger, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 388.

dünnten Lösung von molybdänsaurem Ammoniak, intensiv dunkelblau oder hellblau in verschiedenen Abstufungen bis in ein schönes bläuliches Hellaschgrau übergehend. Das so dargestellte Molybdänblau zeichnet sich durch grosse Dauerhaftigkeit gegen Licht und Luft aus.

C. Dreyfus[1]) nahm in England ein Patent für das Braunfärben und Drucken von Baumwollenstoffen mit Mahagoniholz. Die Waare wird mit einer Metallbeize (wohl Zinnoxyd) behandelt und dann mit 3 bis 10 Pfd. Holz unter Zusatz von 5 bis 10 Proc. vom Gewichte des Holzes an Kreide und etwas Leim kochend ausgeführt. Schliesslich wird sie gewaschen und durch eine Chlorkalkauflösung genommen. Wer Mahagoniholz-Abfälle billig haben kann, dürfte gut thun, billiges Braun auf diese Art zu färben.

J. Thom und Stenhouse[2]) besprechen die Wiedergewinnung von Fett- und Farbstoffen (besonders Alizarin) aus den zum Schönen gefärbter Zeuge benutzten Seifenwässern. Die Seifenwässer werden so lange mit Chlorcalciumlösung vermischt, als in denselben noch ein Niederschlag entsteht, und der Mischung wird so viel Kalkmilch zugesetzt, dass die Flüssigkeit freien Kalk enthält. Die Genannten nehmen 20 Gallonen Kalkmilch, welche 43 Pfd. Aetzkalk enthalten, auf 20,000 Gallonen Seifenwasser. Nach dem Kalkzusatze wird während 12 Stunden absetzen gelassen, und nachher die klare Lösung von dem am Boden angesammelten Niederschlag abgezapft. Dieser Niederschlag wird mit gerade so viel Säure behandelt, als erforderlich ist, um die Fettverbindungen, nicht aber die Farbstoffe (?), zu zersetzen. 310 Pfd. commercieller Salzsäure (etwa 33 Proc. trockene Säure enthaltend) reichen für 35,860 Pfd. des feuchten Niederschlages aus. Die salzsaure Lösung, in welcher abgeschiedenes Fett und die Farbkörper suspendirt sind, wird durch Flanell filtrirt; die durchgegangene Flüssigkeit (hauptsächlich Chlorcalciumlösung) wird zur Behandlung neuer Mengen von Waschwässern benutzt; die auf dem Filter gebliebenen Rückstände erhitzt man bis zum Schmelzen des Fettes, lässt dann abkühlen und trennt das Fett vom Alizarin entweder durch Auspressen in Säcken oder durch Auflösen mittelst Petroleums. Der zurück bleibende Farbstoff wird durch Behandlung mit Schwefelsäure und nachheriges Waschen mit Wasser gereinigt. Das schwach gefärbte Fett kann gleichfalls auf eine der üblichen Weisen gereinigt werden.

E. Jacquemin[3]) bespricht den Einfluss des Stickstoffs in den Gespinnstfasern auf die Fixirung der Farbstoffe, insbesondere der Anilinfarben, und kommt durch seine Versuche zu dem Schlusse, dass durch Behandeln der Baumwolle mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure, um dieselbe in Schiessbaumwolle überzuführen, dieselbe

---

1) C. Dreyfus, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 11 p. 524; Reimann's Färberzeit. 1874 Nr. 9.

2) J. Thom u. Stenhouse, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 193; Polyt. Centralbl. 1874 p. 397.

3) E. Jacquemin, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 11 p. 487.

eben so gut wie durch Animalisiren mit Albumin etc. befähigt wird, die genannten Farbstoffe zu fixiren. (Herr Jacquemin würde sich viel Zeit und Mühe erspart haben, wenn er die Arbeit seines Landsmanns Fr. Kuhlmann[1]) über das Verhalten der Schiessbaumwolle zu Farbstoffen gekannt hätte. D. Red.)

Leuchs[2]) beschreibt die Indigfärberei mittelst der von ihm empfohlenen Zinkküpe[3]). Gravellotteroth auf Zephyrgarn wird nach M. Reimann[4]) erzeugt durch Anfärben mit Cochenille, Zinnsalz und Oxalsäure und Uebersetzen mit Fuchsin oder besser noch mit Saffranin. Zum Färben von Anilinblau auf Baumwollgarn giebt die Färberzeitung folgendes Verfahren an, welches auf der Methode von A. Müller[5]) beruht, mit übermangansaurem Kali und Zinnchlorür Zinnoxyd auf der Baumwollfaser zu befestigen. Danach kocht man Baumwollgarn gut mit Seife und Soda, passirt durch eine schwache Lösung von übermangansaurem Kali, nimmt heraus und ringt ab. Das Garn hat nun eine hellbraune Farbe. Man legt die so vorbereitete Waare in ein Zinnsalzbad von 7° B., in welchem die braune Farbe des Garnes verschwindet und einer weissen Platz macht. Es hat sich Zinnoxyd in der Faser niedergeschlagen. Man wäscht gut und schmackirt mit 1 Pfd. Schmack auf 10 Pfd. Man bringt dann auf ein Bad aus $^1/_2$ Pfd. Alaun, $^3/_4$ Pfd. Soda und $^3/_4$ Loth wasserlöslichem Anilinblau. Man erhitzt auf 50°, geht ein, zieht fünf mal um, setzt noch $1^1/_2$ Pfd. Alaun und 3 Loth Blau hinzu, geht mit dem Garn wieder ein und zieht acht mal um, spült dann und trocknet. Das gebrauchte Färbebad kann zum nächsten Mal aufgehoben werden. Nach derselben Methode lässt sich auch Halbwolle so färben, dass man zuerst die Wolle hellblau anfärbt und Wolle und Baumwolle dann im kalten Bade färbt. E. Hunt[6]) (in Salford) liess sich (für England) eine Beize für Anilinfarben patentiren. Das zu färbende Garn oder Gespinnst wird, nach vorangegangenem Bleichen und sonst üblicher Vorbereitung, in ein Gemisch von Leim, Thonerdeacetat und Wasser gelegt, dann in heissen Kammern getrocknet, darauf mit trockenem Dampf behandelt und schliesslich durch ein kochendes Wasserbad und dann eine heisse, dünne Lösung von Tannin gezogen und getrocknet. Das Thonerdesalz-Leimbad besteht aus:

Leimlösung (1 Thl. Leim und 10 Thl. Wasser)	753	Gewichtsth.
Thonerdeacetat von 22° Tw.	94	„
Wasser	753	„

Die Menge des Tannins wechselt von 2—4 Unzen auf je 5 Pfd. des zu für-

1) Vergl. Jahresbericht 1856 p. 327 u. 329.

2) Leuchs, Reimann's Färberzeit. 1874 Nr. 19; Polyt. Centralbl. 1874 p. 446; Chem. Centralbl. 1874 p. 736, 751.

3) Jahresbericht 1873 p. 825.

4) Reimann's Färberzeit. 1874 Nr. 17 p. 129; Chemic. News 1874 XXX Nr. 765 p. 42.

5) A. Müller, Reimann's Färberzeit. 1874 Nr. 4; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 198.

6) E. Hunt, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1657.

benden Materials. Nach dieser Behandlung ist das Garn u. s. w. zum Färben mit Anilin bereit.

A. Kielmeyer[1]) (in Glarus) berichtet in ausführlicher Weise über die Rohstoffe, Methoden, mechanische Vorrichtungen und Produkte der Färberei und des Stoffdruckese, wie sie 1873 auf der Wiener Weltausstellung zu Tage getreten waren. Besonders eingehend werden die Theerfarben, in erster Linie die farbigen Anthracenderivate abgehandelt. A. Rosenstiehl[2]) construirte einen Apparat zum Durchsieben der zum Zeugdruck bestimmten Farben mittelst Luftdruckes. Th. Schlumberger[3]) beschreibt sein Verfahren der galvanischen Verkupferung gusseiserner Walzen für den Zeugdruck.

Wehrlin und E. Schlumberger[4]) theilen ihre Erfahrungen über die Anwendung von Ferrocyanwasserstoff- und Ferricyanwasserstoff-Anilin zur Erzeugung von Anilinschwarz in der Druckerei mit. Cordillot[5]) lehrte im Jahre 1863 ein Anilinschwarz kennen, zu dessen Erzeugung Ferricyanammonium verwendet wurde, und welches sich durch einfaches Dämpfen des bedruckten Gewebes fixiren liess. Dieses Schwarz hat man, nachdem es ziemlich lange unbenutzt geblieben war, zur Zeit der Einführung der mit Krappextract und mit künstlichem Alizarin erzeugten Farben, welche ein sich beim Dämpfen fixirendes Schwarz nothwendig machten, wieder aufgenommen. Bei der Darstellung desselben benutzte man bisher Ferrocyan- oder Ferricyankalium (gelbes oder rothes Blutlaugensalz) oder Ferrocyan- und Ferricyanammonium, und es bildet sich dabei in jedem Falle Ferrocyanwasserstoff- oder Ferricyanwasserstoff-Anilin. Wehrlin hat diese Verbindungen nun für sich dargestellt.

α) *Ferrocyanwasserstoff-Anilin* $(C_6H_7N)_2 \cdot H_2(C_8N_3Fe)$. Der Verf. stellte dasselbe dar, indem er zunächst aus einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz durch Zusatz von Weinsäure das Kali so viel als möglich in Form von Weinstein abschied und so Ferrocyanwasserstoffsäure (von 23° B.) bereitete, und dass er dann Anilin in derselben auflöste, wobei man die Temperatur von 50° C. nicht überschreiten darf. Man wendet die Säure am besten im schwachen Ueberschuss an; das Ferrocyanwasserstoff-Anilin krystallisirt dann beim Erkalten der Flüssigkeit in reichlicher Menge heraus. Es bildet weisse Blättchen, welche, bei gewöhnlicher Temperatur rasch getrocknet, sich sehr lange unverändert erhalten, mit der Zeit aber sich schwärzen, selbst in ver-

1) A. Kielmeyer, Dingl. Journ. CCXI p. 302, 378.

2) A. Rosenstiehl, Bullet. de la soc. industrielle de Mulhouse 1873 p. 430; Polyt. Centralbl. 1874 p. 443.

3) Th. Schlumberger, Bullet. de la soc. industrielle de Mulhouse 1874 p. 215; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1435; Chem. Centralbl. 1874 p. 826; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 268.

4) Wehrlin u. E. Schlumberger, Bullet. de la soc. industrielle de Mulhouse 1874 Août p. 386 et 390; Dingl. Journ. CCXIV p. 327; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1483.

5) Jahresbericht 1864 p. 359.

schlossenen Gefässen. Diese Verbindung liefert ein sehr schönes Schwarz, welches sich durch einfaches Dämpfen ohne vorhergehende Oxydation fixiren lässt. Man fügt, um die Mischung für Schwarz zu erhalten, der mit gewöhnlicher oder gerösteter Stärke verdickten Lösung des Ferrocyanwasserstoff-Anilins Salmiak und chlorsaures Kali hinzu. Die Farbe druckt sich gut, greift die Rakeln nicht an und beschädigt das Gewebe nicht. Sie lässt sich 8 Tage lang und noch länger ohne Zersetzung aufbewahren. Dieselbe Farbe im verdünnten Zustande giebt ein sehr schönes Grau, welches die Einwirkung von Seife und Chlor verträgt. Ein sehr intensives Schwarz erhält man auch, indem man einer mit gerösteter Stärke verdickten Lösung von chlorsaurem Anilin Ferrocyanwasserstoff-Anilin hinzufügt. Das eine wie das andere Schwarz wird an der Luft nicht grünlich, wie das Schwarz mit Schwefelkupfer, lässt sich neben Albumin-, Krappextract- und Alizarinfarben drucken, ohne farbige Ränder zu geben, und verträgt kochendes Seifenwasser und Chlor eben so gut, wie das gewöhnliche Schwarz. Ferrocyanwasserstoff-Anilin, dem Dampfschwarz aus Blauholz beigemischt, vermehrt dessen Intensität und Aechtheit. Eine Lösung desselben, mit gerösteter Stärke verdickt und aufgedruckt, giebt nach 24stündiger Oxydation und einer Passage durch Kalibichromat ein ziemlich ächtes Grau.

β) Ferricyanwasserstoff-Anilin $(C_6H_7N)_3 \cdot H_3(C_3N_3Fe)_2$. Man erhält dasselbe, indem man aus rothem Blutlaugensalz durch Abscheidung des Kalis mittelst Weinsäure Ferricyanwasserstoffsäure (von 24 bis 26° B.) darstellt und in derselben Anilin auflöst. Es bildet violettschwarze Blättchen und ist in Wasser leicht löslich. Es giebt auf dieselbe Weise, wie die Ferrocyanverbindung, ein sehr schönes Schwarz, welches bei gleicher Concentration der Farbe viel intensiver ist, als das mit der Ferrocyanverbindung dargestellte; die aus ihm bereitete Farbe hält sich aber nicht so gut.

Ernst Schlumberger (Chemiker in Moskau) bemerkt über denselben Gegenstand Folgendes. Da das Ferrocyanwasserstoff-Anilin schwer löslich in Wasser ist (seine gesättigte Lösung zeigt am Baumé'schen Aräometer ungefähr 3,75°), so kann man es durch Zersetzung einer Lösung von Blutlaugensalz mit salzsaurem Anilin darstellen, wobei es sich fast vollständig abscheidet, während Chlorkalium gelöst bleibt, und diese Bereitungsmethode ist einfacher und wohlfeiler, als die von Wehrlin angegebene. Man verfährt dabei in folgender Weise: 2 Kilo Anilin werden mit 2 Kilo Salzsäure von 19° B. vermischt. Andererseits löst man 2,4 Kilo gelbes Blutlaugensalz in 4,2 Kilo kochendem Wasser. Wenn diese Lösung bis 56° C. erkaltet ist, und bevor sie zu krystallisiren beginnt, fügt man ihr die Anilinmischung, welche sich vorher gänzlich wieder abgekühlt haben muss, hinzu. Indem man dieses Gemisch nun vollständig erkalten lässt, erhält man ein Magma von Ferrocyanwasserstoff-Anilin in kleinen blassgelben Krystallen. Man bringt dasselbe auf ein Filter und lässt abtropfen; dies ist für die Verwendung des Salzes in der Druckerei hinreichend; das Trocknen desselben würde auch im Grossen schwer ohne theilweise Zersetzung zu bewirken sein. Die abgetropfte Masse beträgt ungefähr 4,7 Kilo. Das feuchte Salz hält sich einige Tage lang unzersetzt, besonders wenn es vor dem Lichte ge-

schützt ist, welches es violett färbt. Nach längerer Zeit zersetzt es sich aber vollständig; eine vor zwei Jahren bereitete Probe dieses Salzes fand der Verf. in eine erdige, schwarze Masse, wahrscheinlich ein Gemenge von Anilinschwarz und Berlinerblau, verwandelt. Die geringe Haltbarkeit des Ferrocyanwasserstoff-Anilins verhindert aber die Anwendung desselben in der Druckerei nicht; man darf es nur nicht für längere Zeit als einige Tage in Vorrath bereiten. Um eine Mischung für Schwarz zu erhalten, braucht man nur dem verdickten chlorsauren Anilin ca. 10 Proc. feuchtes Perrocyanwasserstoff-Anilin zuzusetzen.

A. Kielmeyer[1]) spricht sich ebenfalls über Anilinschwarz mit ferrocyanwasserstoffsaurem Anilin aus.

K. Kruis[2]) bespricht die Bildung des Anilinschwarz mittelst Metallsalzen. Alle Vorschriften, welche zur Erzeugung des Anilinschwarz auf der Faser bisher angewendet oder vorgeschlagen worden sind, lassen sich in zwei Gruppen eintheilen. Die *erste* Gruppe umfasst alle jene Bildungsweisen, welche die Gegenwart und Mitwirkung eines Salzes der schweren Metalle unentbehrlich erscheinen lassen, die *zweite* Gruppe hingegen Vorschriften, welche die Anwendung eines solchen Metallsalzes vermeiden.

Bekanntlich erheischten die Uebelstände der Anwendung löslicher Kupfersalze eine Abänderung der ursprünglichen Lightfoot'schen Vorschrift[3]) und veranlassten wohl die meisten Vorschläge, Anilinschwarz ohne Anwendung eines Metallsalzes, resp. eines Kupfersalzes zu erzeugen. Man kann jedoch wohl mit Recht behaupten, dass alle letztgenannten Verfahren bereits verlassen sind. Es ist bekannt, dass selbst Spuren von Kupfer auf chlorsaures Anilin äusserst kräftig einwirken und dadurch eben Anilinschwarz erzeugen. Wenn nun in der Anilinschwarz-Druckfarbe, welche nach den allgemein angewendeten Methoden immer chlorsaures Anilin enthält, kein Kupfer und auch kein Metall zugegen ist, dessen Wirkung eine der des Kupfers gleiche oder stärkere ist, so liess sich doch voraussetzen, dass bei der Berührung derselben mit der Kupferwalze, vorzüglich wenn die Druckfarbe einigermaassen sauer reagirt, das Kupfer angegriffen wird und somit das Anilinschwarz auf Kosten der Kupferwalzen sich entwickelt. Dies hat sich nun, wie bekannt, auch bestätigt. Wir begegnen somit heute in der Praxis insgesammt der Anwendung eines Salzes der schweren Metalle, zumeist wohl des vorzüglich bewährten Schwefelkupfers. Es werden jedoch auch häufig als Ersatz für Kupfersalze Verbindungen anderer schweren Metalle vorgeschlagen, von denen sich Eisensalze und in neuester Zeit Manganverbindungen am meisten eingebürgert haben.

Da nun bisher keine eingehenderen Untersuchungen über die Anwendung anderer schwerer Metalle vorliegen, so theilt Kruis Resultate mit, die er

---

1) A. Kielmeyer, Dingl. Journ. CCXIV p. 324.

2) K. Kruis, Dingl. Journ. CCXII p. 347; Industrie-Blätter 1874 Nr. 28 p. 241; Polyt. Centralbl. 1874 p. 861; Chem. Centralbl. 1874 p. 409; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 275; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 4 et 5 p. 229.

3) Jahresbericht 1864 p. 539; 1872 p. 668.

in dieser Richtung gewonnen. Die Versuche von J. Lightfoot, das Anilinschwarz durch Auflegen verschiedener Metalle auf ein mit chlorsaurem Anilin imprägnirtes Gewebe und nachherige Oxydation zu entwickeln, können selbstverständlich nur eine annähernde Beurtheilung zulassen. Es wurden zunächst a. die Reaktionen der gelösten Salze verschiedener schweren Metalle auf ein dem chlorsauren Anilin entsprechendes Gemisch von gebräuchlichem salzsauren Anilin und chlorsaurem Kali in Lösung bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur beobachtet, und b. der Vorgang der Bildung auf dem Gewebe veranlasst, wobei eine der Lauth'schen Vorschrift mit Schwefelkupfer entsprechende Stammfarbe bereitet und anstatt des Schwefelkupfers die verschiedenen Metalllösungen der Reihe nach angewendet wurden. Der Erfolg war folgender: Alle schweren Metalle in ihren Lösungen reagiren mehr oder weniger auf chlorsaures Anilin und erzeugen entweder bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich, oder bei erhöhter Temperatur erst nach einiger Zeit ein dunkelgrünes, an der Luft schwarz oder dunkelgrau werdendes, unlösliches Pigment. Das Filtrat enthält immer mehr oder weniger Fuchsin und es bildet sich nebenbei auch noch ein brauner, in Alkohol löslicher Farbstoff. Die Versuche, das Pigment auf der Faser zu entwickeln, liessen jedoch erkennen, dass nur wenige Metalle geeignet sind, ein tiefes Schwarz zu erzeugen; es sind dies namentlich ausser Kupfer nur Cer, Eisen und Mangan. Uran gab kein Schwarz, nur ein Grau. Dunkelblaue Nüancen lieferten Kobalt und Arsen; mittlere Gold, Platin, Antimon und Molybdän; endlich Uran, Zinn, Chrom, Nickel, Wismuth, Blei und Zink lichtgrau. Das prachtvollste Anilinschwarz giebt Cer. Ein Anilinschwarz, mit doppeltschwefelsaurem Cer entwickelt, übertrifft an Intensität, Lebhaftigkeit und Echtheit noch bei weitem das mit Kupfersalzen erzielte. Leider ist der Preis der Cer-Präparate noch ein allzuhoher, als dass man es im Grossen statt der Kupfersalze anwenden könnte. (1 Kilogr. kostet ungefähr 12 Mk.) Doch genügt es, nur den vierten bis fünften Theil der gewöhnlich angewendeten Menge des Schwefelkupfers durch doppeltschwefelsaures Cer zu ersetzen, um ein Schwarz zu erzielen, welches das gewöhnliche übertrifft. Das Cer-Anilinschwarz ist absolut echt, rein und entwickelt sich rasch; die Faser wird nicht angegriffen. In den Oxydationsräumen wird es nur dunkelgrün, wie das Kupfer-Anilinschwarz, und erlangt seine volle Intensität und Schönheit erst in einem warmen, schwach alkalischen Bade. — Das Mangan-Anilinschwarz gleicht dem mit Kupfersalzen erzielten, das mit Eisensalzen steht demselben nach.

Nach Mittheilungen von Lamy[1]) über das Anilinschwarz erhält man, je nachdem man das Anilinschwarz durch chromsaures Kali oder durch Soda passirt, verschiedene Nüancen. Bei der Passage durch chromsaures Kali, Seifen, Waschen und Passiren durch ein schwaches Bad von Chlorsoda erhält man eine violette Farbe; bei der Passage durch Soda, Seifen und Waschen erhält man dagegen eine blaue Nüance. Taucht man beide Proben in ein 1^0 B. starkes salzsaures Bad von 18^0 C., so bemerkt man, dass

1) Lamy, Reimann's Färberzeit. 1874 Nr. 18; Polyt. Centralbl. 1874 p. 736.

das Violett besser widersteht, als das Blau, welches sofort grün wird. Man muss sich fragen, ob die blaue und die violette Nüance nicht eine und dieselbe Verbindung, aber in verschiedenen Graden der Oxydation, seien, und ob das Schwarz selbst nicht eine Vereinigung über einander liegender Lagen der beiden Nüancen sei. Lamy behandelte mit der Mischung zu Anilinschwarz bedruckte Stoffe aus der Oxydirkammer nach verschiedenen Zeiten der Oxydation mit chromsaurem Kali und Soda und erhielt so viele violette und blaue Töne, als er Proben aus der Oxydirkammer entnahm. Führte er die Probe mit einem vollständig oxydirten Stücke Zeug aus, so erhielt er mit chromsaurem Kali ein violettes Schwarz, mit Soda ein Blauschwarz. Das violette Schwarz widersteht Wäschen mit Säuren, wie dem Licht, bedeutend besser, als das Blauschwarz.

Man hat auch, um das Resultat zu prüfen, den gleichen Versuch mit einem stark anilinhaltigen Schwarz vorgenommen (90 Grm. Anilinöl per Liter Farbe). Die Oxydation erfolgte bei 30 bis 28° C. 48 Stunden lang. Eine Probe dieses Schwarz wurde durch chromsaures Kali passirt, gewaschen und durch Chlorsoda gezogen. Ein zweites Muster wurde durch Chlorkalk passirt und gewaschen, ein drittes durch Chlorsoda passirt und gewaschen, ein viertes durch Chlorsoda passirt und mit Soda gewaschen, ein fünftes durch Soda gezogen, gewaschen, geseift und dann durch Chlorsoda passirt; ein sechstes schliesslich drei Viertelstunden gedämpft, chlorirt und gewaschen. Dabei ergab sich, dass dasjenige Schwarz am besten widerstand und am wenigsten vergrünte, dessen Oxydation am weitesten getrieben war.

E. Jacquemin[1]) bespricht die Verwendung der Chromsäure in der Färberei. Derselbe hat nämlich gefunden, dass die Chromsäure, ungeachtet ihres kräftigen Oxydationsvermögens, die Eigenschaft besitzt, sich direct mit der Wolle und mit der Seide zu vereinigen und mit diesen Fasern thierischen Ursprunges, ohne dieselben zu verändern, eine Verbindung zu bilden, welche dem Waschen und Seifen widersteht, daher sie in der Färberei benützt werden kann. Um reines Gelb auf weisser Wolle zu erhalten, passirt man die Wolle in einem Bade von ca. 60° C., welches ungefähr den fünften Theil seines Gewichtes an kohlensaurem Natron enthält, um so der Wolle die letzten Spuren von schwefliger Säure zu entziehen; nach dem Waschen bringt man sie dann in ein lauwarmes Bad von Chromsäure, welches pro Kilogr. zu färbender Wolle besteht aus: 60 Grm. Kaliumdichromat, 60 Grm. Schwefelsäure von 66° B. und 40 bis 50 Liter Wasser. Bei einer Temperatur des Bades von 30° C. sind einige Minuten hinreichend, um ein Strohgelb von sehr schöner Nüance zu erhalten. Um die dunklen Nüancen zu erreichen, unterhält man das Bad, indem man die Strähne fortwährend dreht, 20 Minuten lang auf einer Temperatur von höch-

---

1) E. Jacquemin, Compt. rend. LXXIX p. 523; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 8 et 9 p. 425; American Chemist 1874 V Nr. 4 p. 145; Chemic. News 1874 XXX Nr. 777 p. 185; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 154; Dingl. Journ. CCXIV p. 76; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1369; Chem. Centralbl. 1874 p. 652; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 455.

stens 60° C. Man wäscht dann im fliessenden Wasser. Die Baumwolle färbt sich unter den gleichen Umständen nicht. Wenn man daher ein Gewebe von weisser Wolle oder Seide in verdünnter und lauwarmer Chromsäure passirt, so kann man nach dem Waschen die Fäden pflanzlichen Ursprunges unterscheiden, welche in dasselbe etwa eingeführt wurden. Die Chromsäure, welche mit der Wolle verbunden ist, behält einige ihrer charakteristischen Eigenschaften bei. Sie vereinigt sich, durch Passiren in der Kälte, mit dem Bleioxyd des Bleiessigs, ohne die thierische Faser zu verlassen, und die gelbe Nüance dieses Bleichromats weicht von derjenigen des Chromgelbes ab. Sie wird durch die schweflige Säure zu Chromoxyd reducirt, welches die Wolle zurückhält, während die Lösung Schwefelsäure enthält. Die Chromsäurewolle wirkt nicht auf ein Cochenillebad; sie absorbirt die Anilinfarben ohne dass die Uebereinanderlagerung des Roth oder des Blau auf dem Gelb für die dunklen Farben eine auffallend verschlechterte Nüance hervorzubringen scheint. Wenn man die mit Chromsäure gefärbte Wolle in einem Bad von Gelbholz passirt, so erhält man beim Sieden eine echte Resedafarbe. — Mit dem Krapp giebt sie eine Farbe, die am besten als Granat-Catechu zu bezeichnen ist. Die Farbe der Orseille fixirt sich direct auf der Verbindung der Wolle mit der Chromsäure, wobei aber die Orseille-Nüance ein wenig verschlechtert zu werden scheint. Mit dem Brasilienholz erhält man nur eine dunkle Weinhefenfarbe. Das Campecheholz gab Braun anstatt des erwarteten Schwarz; dies rührt daher, dass die geringe Menge auf der thierischen Faser fixirter Chromsäure nicht im Stande ist, ein hinreichendes Verhältniss von Hämatin zu modificiren. Ein Gemenge von Campeche- und Brasilienholz liefert ein Eisengrau, welches sich dem Schwarz nähert, das aber zu viel Blau enthält.

Gros-Renaud[1]) berichtet über die Verwendung einer neuen Chromoxydbeize zur Darstellung echter Dampffarben. Das Wesentlichste seiner Mittheilungen ist Folgendes. Das Chromoxydhydrat vermag sich ebenso wie die essigsaure Thonerde und das essigsaure Eisen mit gewissen organischen Farbstoffen zu verbinden[2]). Als Mordant für Färbebäder giebt es mit Krapp eine eigenthümliche röthliche Farbe, mit Campecheholz Schwarz oder Grau, mit Rothhölzern Flohbraun und Levkojenblau, mit Cochenille ein falsches Carmoisinroth, Gelb mit den gelben Farbstoffen, mit Catechu Nüancen von Holzfarbe und Gelb. Ausser dem mit Catechu und dem Campecheholz giebt es als Mordant auf Baumwolle keine brauchbaren Nüancen. Es verliert durch das Dämpfen nicht, wie das Eisenoxyd, das Vermögen, in den Färbebädern anzuziehen.

Die Chromoxydsalze und namentlich das essigsaure Chromoxyd werden mit Vortheil als Mordants in den Dampffarben verwendet. Nicht alle Chromoxydlösungen sind, selbst bei gleichem Chromgehalte, in gleichem Grad vor-

---

1) Gros-Renaud, Bullet. de la soc. industrielle de Rouen 1873 Janvier p. 71; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1165 u. 1495; Dingl. Journ. CCXIII p. 234; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 375.

2) Vergl. Jahresbericht 1858 p. 478; 1860 p. 513; 1863 p. 375.

theilhaft, um Chromoxyd auf Geweben zu liefern. So ist eine Auflösung von Chromalaun die ungeeignetste, weil das daraus abgeschiedene Oxyd am wenigsten grün ist. Das salpetersaure Chromoxyd giebt in dieser Hinsicht bessere Resultate. Mit einer hinreichenden Quantität Wasser bereitet, um die Bildung des braunen Salzes zu vermeiden, und durch Krystallisation vom salpetersauren Kali gereinigt, giebt es concentrirtere Auflösungen als die anderen Chromoxydsalze und daher dunkle (grüne) Farben, welche in mehreren Tönen dargestellt werden können. Es giebt durch Lüften so viel Chromoxyd ab, dass es nöthigenfalls als Mordant functioniren kann, verändert die Gewebe nicht und ist nicht zerfliessend wie das Chromchlorür. Man bereitet es durch Behandlung einer Bichromatlösung mit Salpetersäure und Rohzucker. Das essigsaure Chromoxyd, welches gewöhnlich durch doppelte Zersetzung mit essigsaurem Bleioxyd bereitet wird, ist viel beständiger als die ihm entsprechende Thonerdeverbindung. Seine Auflösungen werden durch das Sieden nicht zersetzt. Durch das Dämpfen können jedoch die Gewebe dem essigsauren Chromoxyd die Base entziehen. Dasselbe wird auch nur auf diese Weise und mit Beihilfe geeigneter Verdickungsmittel benutzt; es hat den Vortheil, die Verdickungsmittel in der Kälte nicht gerinnen zu machen. Um auf Geweben Chromoxydhydrat zu fixiren, braucht man nur den mit einem Chromoxydsalz bedruckten oder gleichmässig imprägnirten Stoff durch eine schwache Auflösung von kohlensaurem Natron (3° B.) bei 40° C. zu passiren. Gros-Renaud vermuthete, dass bei den echten Dampffarben, welche mit Anwendung von Alizarin dargestellt werden, ein Gemisch von essigsaurem und salpetersaurem Chromoxyd ein sehr zweckmässiger Mordant sein dürfte; die Erfahrung hat dies bestätigt und er verwendet eine solche Chromoxydbeize schon seit zwei Jahren, um mit dem Alizarin ein echtes Dampfbraun (Flohbraun, *puce*) nach der Methode von Horaz Köchlin zu erzeugen. Dieselbe Chromoxydbeize kann man für Dampfschwarz mit Campecheholzextract benutzen etc. Wie für alle Chromoxydpräparate dient zur Darstellung dieses Mordant das Kaliumdichromat; anstatt aber die Reduktion desselben mit Zucker zu bewerkstelligen, ist dazu besser das Glycerin zu benutzen. Die Darstellung der neuen Chromoxydbeize für echte Dampffarben ist folgende. Man stellt in einem geräumigen Local oder im Freien einen Topf aus Steinzeug von 30 Liter Inhalt auf zwei Querhölzer; nachdem man denselben erwärmt hat, giebt man sogleich hinein:

3 Kilo grob zerstossenes Kaliumdichromat,
4,4 Liter kochendes Wasser,
2,6 Liter Salpetersäure von 36° B.

Dann giesst man sofort unter Umrühren mit einem langen Glasstabe, und indem man jedes Mal das Aufhören des Aufbrausens abwartet, pro halben Liter langsam hinein:

0,72 Liter Glycerin von 28° B.
3,28 Liter Essigsäure von 7° B.

Besonders während der ersten Hälfte des Beimischens von Glycerin muss das Zusetzen sehr langsam geschehen, denn sonst könnte die Reaktion durch

Abkühlung gestört werden; die Flüssigkeit bleibt dann braun, ungeachtet neuer Zusätze von Glycerin und trotz eines spätern viel längern Siedens in dem Kessel. Nachdem das Dichromat gänzlich aufgelöst ist, ohne dass die Flüssigkeit sich im Kochen befindet, giesst man dieselbe in einen kupfernen, mit Dampfgehäuse versehenen Kessel und erhitzt mittelst Dampf rasch bis zum Sieden, welches man zwei Minuten lang unterhält, nämlich bis die Flüssigkeit, in dünner Schicht betrachtet, schön dunkelgrün ist. Dann giesst man sie in den Topf von Steinzeug und setzt sie während einer Nacht der Kälte aus. Nach dem Decantiren wird die reiche Krystallisation von Salpeter mit 0,8 Liter kaltem Wasser gewaschen, wonach man die Flüssigkeit decantirt, indem man das geneigte Gefäss abtropfen lässt. (Die Salpeterkrystalle können leicht gereinigt werden durch Auflösung und Behandlung mit ein wenig Kalkmilch, Filtration in der Wärme etc.)

Die beiden Flüssigkeiten werden vereinigt und mit ein wenig Wasser versetzt bis zu einem Gesammtgewicht von 12,66 Kilo, nämlich 10 Liter Mordant von ungefähr $30^1/_4{}^0$ B. Dieser Mordant ist flüssig und nicht klebrig; mit Wasser verdünnt bleibt er klar, ohne sich zu trüben. Man kann ihn leicht verdicken, er zersetzt den Stärkeleister nicht und macht das Gummiwasser nicht gerinnen, wenn er den Farbstoffen beigemischt wird. Bei der beschriebenen Darstellung des essigsalpetersauren Chromoxyd verwandelt sich 1 Aequiv. Dichromat (148 Grm.) in 1 Aequiv. Chromoxyd, welches in 500 Kubikcentim. Mordant von 30^0 B. enthalten ist. Die Hälfte des Chromoxyd ist darin mit der Salpetersäure verbunden und der Rest befindet sich in Gegenwart eines Ueberschusses von Essigsäure. Für Flohbraun als Dampffarbe erfordert 1 Grm. reines und trockenes Alizarin (natürliches oder künstliches) 5 Kubikcentim. von diesem Mordant von 30^0 B. Die mit essigsalpetersaurem Chromoxyd von 30^0 B. als Mordant durch Dämpfen und Seifen erhaltenen Farben sind:

1. Schwarz mit Campecheholz, 20 Vol. Mordant = 100 Vol. Farbe;
2. Grau mit Campecheholz, 3 Vol. Mordant = 100 Vol. Farbe;
3. Olivengrün mit Campecheholz und Quercitronrinde, 3 Vol. Mordant = 100 Vol. Farbe;
4. Gelb, mit bräunlichem Stich, Gelbbeeren, 3 Vol. Mordant = 100 Vol. Farbe;
5. Gelblichbraun mit gelbem Catechu, $^1/_2$ Vol. Mordant = 100 Vol. Farbe;
6. Flohbraun mit künstlichem Alizarin, 20 Vol. Mordant = 100 Vol. Farbe;
7. Chocoladebraun mit Krappextract, 20 Vol. Mordant = 100 Vol. Farbe.

Ueber Färben des Türkischroth mit künstlichem Alizarin macht A. Müller[1]) Mittheilungen. Die wiederholt gemachte Bemerkung, dass Türkischroth mit künstlichem Alizarin häufig ungleich und unansehnlich werde, veranlasste den Verf. Versuche im Grossen anzustellen. Die Schuld an dem schlechten Auffärben liegt danach selten am Alizarin und dann entweder an zu geringer Concentration der Paste oder an einem Gehalt derselben an Schwefelsäure. Letzteres ist ein Beweis von mangelhaftem

1) A. Müller, Reimann's Färberzeit. 1874 Nr. 2; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 87.

Auswaschen des Alizarin. Solches Alizarin stammte aus einer englischen Fabrik und war nach dem Bernison'schen Verfahren hergestellt. Ein anderer wichtiger Grund des Misslingens der Färbung ist die Schnelligkeit des Ausfärbens. In diesem Falle wird das Roth schäbig und mager, weil der Farbstoff vornehmlich aus kochendem Bade von gut gebeizter Waare mit so grosser Energie absorbirt wird, dass er nur ganz oberflächlich und höchst unegal aufgehen kann. Bei Anwendung von Tannin nach dem Alauniren wird die Waare schön gelblich, bei zu wenig Tannin, besonders aber bei zu wenig Alaun oder salpetersaurer Thonerde bläulich. Dies ist ein sehr grosser Uebelstand, der ganze Partien entwerthen kann. Kleine Fehler und Nachlässigkeiten bei der Beizung kommen in ganz gleicher Weise zum Vorschein, mag man nun mit Krapp, Garancine oder künstlichem Alizarin ausfärben. Die Hauptmängel beim Beizen liegen in der Anwendung zu stark kaustischer Soda. In diesem Falle erhält man ein blasses gelbrothes Rosa. Zu kleine Mengen von Kuhmist und Verwendung von Tournant-Oel, das zu wenig ranzig ist, daher zu wenig Sauerstoff und Pflanzenschleim enthält, haben gleichfalls eine bläuliche Färbung des Tuches zur Folge. Ebenso erzeugt eine zu geringe Zahl Weissbeizen (man darf nicht weniger anwenden als sechs), Abtrocknen bei zu niedriger Temperatur und wenig andauerndes Aushängen an die Luft zwischen jeder Oelbeize ein mageres Roth. Die Luft muss recht feucht, ozonhaltig und nicht kalt sein. Die Stücke sollen an hellen, nicht zu sonnigen Orten aufgehängt werden. Geringe Verschiedenheiten in der Avivage haben keinen sehr grossen Einfluss auf das Endresultat. Bei Anwendung von Eau de Javelle oder anderen unterchlorigsauren Alkalien wie Magnesia- und Zinnhypochlorit und nachherigem Säuren in einer Mischung von Schwefel- oder Salpetersäure wird das Roth feuriger und gelblicher als bei blosser Anwendung von Chlorkalk und Säure und Rosage nach dem Seifen. Ein schönes fehlerfreies Roth kann nur mit sorgfältiger Umgehung aller angeführten Mängel hergestellt werden.

A. Romegialli[1]) bespricht die Türkischrothfärberei und namentlich die Rolle, welche die Thonerde-Oelsäureseife dabei spiele. Er nimmt an, dass sich ein aus Alizarin, Fettsäure und Thonerde gebildeter Lack auf die Faser ablagere (was man übrigens schon längst weiss[2]). Die Red.).

Bei der Fabrikation von Eieralbumin, welches pro Pfund 180 bis 200 Stück Eier erfordert, wird eine ziemliche Menge von Eigelb (Eidotter) erhalten, für die eine rentable Verwerthung bis in die neueste Zeit nicht gefunden worden ist. Wie F. W. Gintl[3]) (in seinem Bericht über die Appreturmittel etc. auf der Wiener Ausstellung) bemerkt, versuchte Sacc in Wesserling (Elsass) (der wohl überhaupt der Erste war, welcher mit der

1) A. Romegialli, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1296; Chem. Centralbl. p. 665.

2) Jahresbericht 1870 p. 626; 1872 p. 705; 1873 p. 824.

3) Bericht über die Appreturmittel; Wien 1874, daraus in Deutsche Industriezeit. 1874 p. 383.

Fabrikation von trocknem Albumin sich befasste) das Eigelb auf eine ziemlich weiche Seife, Eierseife, zu verarbeiten. Dies konnte aber offenbar auf Dauer nicht rentiren, und so versuchte man zunächst das Eigelb durch passende Zusätze auf längere Zeit zu conserviren. Solcher Conservirungsmethoden sind ziemlich viele, mit mehr oder weniger Erfolg, in Anwendung gekommen. Von den bekannten Mitteln, welche diesfalls angewendet werden, sind die ältesten das 1856 von Mosselmann[1]) vorgeschlagene Versetzen mit neutralem Natriumsulfit (etwa 5 Proc.) oder ein Zusatz von Chlornatrium (bis 12 Proc.), während das neuestens von E. Jacobsen[2]) zu gleichem Zwecke für Albumin empfohlene Chloralhydrat sich ebenfalls für Eigelb verwenden lässt. Weniger empfehlenswerth dürften die in erster Linie für die Conservirung des Albumins vorgeschlagenen, aber selbstverständlich in gleichem Sinne auch für Eigelb brauchbaren Zusätze von chlorsaurem Ammoniak (G. Schäffer)[3]) oder arsensaurem Natron (C. Köchlin)[4]) sein. Solchergestalt in flüssiger Form conservirtes Eigelb ist indess in der Regel doch nur für die Zwecke der Handschuhledergerberei brauchbar, denn wiewohl namentlich das gesalzene Eigelb sich recht gut conservirt und auch der höhere Kochsalzgehalt kein Hinderniss einer Verwendung desselben als Nahrungsmittel bilden würde, so hat das grosse Publikum doch eine gewisse Scheu vor der Verwendung eines derartigen Präparates und kauft dasselbe nicht gern, so lange der Bezug von frischen Eiern noch möglich ist. Dass mit anderen Mitteln conservirtes Eigelb als Nahrungsmittel überhaupt gar nicht verwendbar ist, ist klar, und so kommt es, dass die Verwerthung dieses einen erheblichen Werth repräsentirenden Nebenproduktes der Albuminfabrikation auf solchem Wege keineswegs eine völlig entsprechende ist.

In neuester Zeit nun ist in Bezug auf die Lösung dieser Frage ein erheblicher Fortschritt gethan worden. Jul. Hofmeier in Prag, der eigentliche Begründer der Albuminindustrie, hat, nachdem er zunächst mit gutem Erfolge den Eierausschlag auf allen grösseren Marktplätzen eingeführt und also die Eierhändler veranlasst hat, frische Eidotter allein abzugeben, während er das Eiweiss von denselben abnimmt, eine bisher geheim gehaltene Methode ermittelt, das Eigelb in Form eines lockern, leicht und vollkommen löslichen Pulvers darzustellen, welches dem Geruche und dem Geschmacke nach einem frischen Eigelb völlig gleichkommt. Dieses pulverisirte Eigelb ist ohne Zusatz von Kochsalz dargestellt und nicht entfettet; dies ist besonders beachtenswerth, da bekanntlich Eigelb, in gewöhnlicher Weise und ohne Anwendung von Kochsalzzusatz oder vorherige Entfettung getrocknet, eine hornartige, sehr schwer lösliche und kaum pulverisirbare Masse liefert. Da nun dieses trockne Eigelb ohne Zusatz irgend eines fremdartigen Körpers hergestellt ist und auch im Verhalten kaum eine Verschiedenheit von frischem

1) Jahresbericht 1856 p. 365; 1859 p. 544.

2) Jahresbericht 1872 p. 562 (E. Schering empfiehlt das Chloralhydrat ebenfalls zu gleichem Zwecke. d. Red.).

3) Jahresbericht 1866 p. 597.

4) Jahresbericht 1866 p. 597.

Eigelb zeigt, vor dem es jedoch den grossen Vortheil der vollkommensten Haltbarkeit voraus hat, so hat es keinen Anstand, dieses Präparat als Nahrungsmittel zu verwenden. In der That findet dieses Erzeugniss allenthalben einen nicht geringen Anklang und wird namentlich von deutschen und englischen Cakesbäckereien in bedeutenden Massen consumirt. In dieser Form kann Eigelb mit Vortheil als Nahrungsmittel verwendet und also in einer seinem Werthe entsprechendern Weise abgesetzt werden. Ueberdies hat Hofmeier auch eine besondere, von den bisher bekannten Methoden angeblich verschiedene Art der Conservirung des Eigelbs in Anwendung gebracht, die sich insbesondere durch die Ausgiebigkeit und Nachhaltigkeit des angewendeten Conservirungsmittels auszeichnet und ein weithin versendbares, für die Zwecke der Handschuhgerberei gut verwendbares Produkt liefert. Proben von gepulvertem wie von flüssigem Eigelb waren, wie Gintl sich überzeugte, nach halbjähriger Aufbewahrung in der Wiener Ausstellung fast vollständig unverändert [1]).

In seinem vortrefflichen Berichte über Appreturmittel auf der Wiener Ausstellung bemerkt F. W. Gintl [2]), dass die Methode der Albuminfabrikation [3]) — die ja bekanntlich nur darauf ausgeht, das von dem Eigelb sorgsam gesonderte Weiss der Eier nach erfolgter Klärung zur Trocknung zu bringen, oder, wo es die Erzeugung von Blutalbumin gilt, die Gewinnung eines möglichst klaren und schwach gefärbten Serum bezweckt, das im Weitern gleich dem Eieralbumin zur Trockenheit gebracht wird, — heute allenthalben noch dieselbe sei, wie sie bereits im Jahre 1865 von Hirzel beschrieben wurde. Die von Kunheim in Anregung gebrachte Methode der Serumgewinnung durch Schlagen des Blutes und Centrifugiren der coagulirten Massen habe nirgends Eingang gefunden, eben so wenig wie sein Vorschlag, die Trocknung durch Verdampfen im Vacuum zu beschleunigen, sich in der Praxis eingebürgert hat. Ueberall gewinnt man ein für bessere Sorten Blutalbumin brauchbares Serum durch freiwilliges Abträufelnlassen des durch ungestörte Coagulation des Blutes erhaltenen Blutkuchens, der behufs möglichster Ausbeutung meist geschnitten wird. Die Erfahrung hat gelehrt, dass alle Mittel, welche bisher angewendet wurden, um die Serumausbeuten durch Kunstgriffe, wie Pressen, Abnutschen oder gar Centrifugiren des Blutkuchens, zu erhöhen, ein für Prima- oder selbst Secunda-Albumin völlig unbrauchbares Serum liefern, da die Menge des sich dem Serum beimengenden Blutfarbstoffes auf solchem Wege wesentlich gesteigert wird. Das Trocknen des Eiweisses oder des Serum geschieht, wie dies ursprünglich der Fall war, auch heute noch auf Tellern, Tassen u. dergl., die in Trockenräumen, deren Temperatur gut regulirt werden kann und die selbstverständlich gut ventilirbar sind, aufgestellt werden, und es bestehen wohl nur in Hin-

1) Eine gesättigte Lösung von schwefliger Säure in Glycerin, in kleiner Menge dem Eigelb (und auch dem Albumin) zugesetzt, conservirt dasselbe in befriedigender Weise. Vielleicht wäre auch Salicylsäure anwendbar! d. Red.

2) Bericht über Appreturmittel, Wien 1874, daraus in Dingl. Journ. CCXIV p. 226; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 374.

3) Jahresbericht 1860 p. 504; 1861 p. 504, 595; 1872 p. 717, 723 u. 728.

sicht auf das Material dieser Tassen, deren Herstellung aus Porcellan (obwohl dies das beste Material wäre) für den Grossbetrieb selbstverständlich viel zu kostspielig sein würde, gewisse Verschiedenheiten, die nicht selten auch in der Qualität des erzielten Albumin zum Ausdruck kommen. Es fehlt auch heute noch an einer brauchbaren Methode, um aus einem stärker gefärbten Serum ein blasses Albumin zu gewinnen, eben so wie bisher ein dem Eieralbumin im Ansehen völlig gleichkommendes Blutalbumin in grösserm Maassstab noch nicht dargestellt zu werden vermochte.

Auch die von Köchlin bereits vor Jahren besprochene Methode des Bleichens von Albumin durch Peitschen mit Terpentinöl (etwa $^1/_4$ Proc.), obwohl diese für schwach gefärbte Serumsorten immerhin mit gutem Resultat verwendet werden kann, ist bei stärker farbigem Rohmaterial ziemlich erfolglos, abgesehen davon, dass sie nicht ohne Nachtheil für die Qualität des erzeugten Produkts ist. Dass dieser Vorwurf selbstverständlich in noch höherm Maass von der Anwendung der Säuren (Schwefel-Essigsäure) und anderen zum Zweck des Bleichens (Herstellung von Patentalbumin) vorgeschlagenen und nicht selten auch verwendeten Mitteln gilt, ist klar, denn es wird trotz der Neutralisation mit Ammoniak, die natürlich bei Verwendung der Säuren nicht unterlassen werden darf, die Gegenwart eines fremdartigen Salzes im Albumin nicht für alle Fälle der Verwendung desselben gleichgiltig sein. Die Praxis hat sich daher der Verwendung von reinem Eieralbumin, namentlich für die Zwecke des Stoffdruckes, sowie auch für die Herstellung photographischer Papiere und Platten, nicht entschlagen können, und wird dieser Artikel in immer noch ganz colossalen Massen fabricirt, wiewohl sein Preis selbstverständlich ein nicht nur bedeutend höherer als jener des Blutalbumin ist, sondern auch einem stetigen, nicht selten bedeutenden Schwanken unterworfen ist. So kostete der Centner Eieralbumin im Jahre 1860 und 1861 500 fl. ö. W., der Centner Blutalbumin zu derselben Zeit 250 fl.; kurz nach Beginn des amerikanischen Krieges fielen in Folge der für die Kattunindustrie hereingebrochenen Krisis die Preise auf 200 fl. für Eieralbumin und ca. 90 fl. für Blutalbumin, um im Jahre 1868 und 1869 wieder die enorme Höhe von 800 fl. für Eieralbumin und 450 fl. für Blutalbumin zu erreichen. Als Mittelpreise lassen sich für Eieralbumin 400 fl. und für Prima-Blutalbumin 200 fl. ö. W. pro Ctr. ansetzen. Der Verbrauch an Blutalbumin, das bei gleicher Tauglichkeit zum Zweck der Farbenfixirung nur in Hinsicht auf seine Färbung mit zarteren Farben unverträglich ist, erweist sich geringer als jener des Eieralbumin, und namentlich wird für dunkle Nüancen Blutalbumin selbst in Secunda-Qualität noch mit ganz vorzüglichem Erfolg verwendet. Die Verwendung der Tertia-Qualität des Blutalbumin beschränkt sich im Allgemeinen auf jene für Zwecke der Zuckerraffinerie und nur vereinzelt pflegt eine bessere Tertiawaare noch für den Druck von Schwarzfarben verwendet zu werden.

Dass sich bei dem hohen Mittelpreise des Albumin, der selbst das Blutalbumin immerhin noch als ein ziemlich kostspieliges Material erscheinen lässt, allenthalben Bemühungen geltend machten, das Albumin wenigstens in der Stoffdruckerei durch andere, billigere Mittel von gleicher Wirkungsweise

zu ersetzen, ist leicht einzusehen; doch hat trotz des hohen Preises, den die *„Société industrielle"* zu Mühlhausen [1]) auf die Beschaffung eines solchen Ersatzes ausgesetzt hat, sich bisher kein wirkliches Substitut des Albumin gefunden und alle diesfalls vorgeschlagenen Mittel haben sich nur mehr oder weniger einseitig bewährt. Am meisten hatte dem Albumin noch das bereits im Jahre 1854 von Grüne [2]) empfohlene Caseïn, wenigstens für den Ultramarindruck, Concurrenz gemacht, wiewohl es jenem gegenüber den entschiedenen Nachtheil hat, trübe Farben zu geben. Man hat dasselbe bekanntlich in alkalischen Lösungen angewendet und der Trübung der damit fixirten Farben durch Zusatz von Oel abzuhelfen gesucht. Das für solche Zwecke in den Handel gebrachte trockene Caseïn (Lactarin oder Lactrin) einfach durch Trocknen von gut ausgewaschenem Topfen (Quark) gewonnen, sowie ein mit einem Alkalizusatze bereitetes Lactarinextract hat lange Jahre hindurch einen bedeutenden Handelsartikel gebildet, der indessen gegenwärtig nur sehr wenig gesucht ist. Es scheint, dass auch das schon 1850 von Rud. Wagner [3]) empfohlene Magnesiumcaseïnat, selbst in der durch E. Schlumberger [4]) verbesserten Form der Anwendung mit Barytwasser, sich nicht allgemein eingebürgert hat, wiewohl dieses letztere Verfahren unstreitig ein sehr rationelles genannt werden darf. Vornehmlich dürfte die nur bedingt mögliche Verwendung der Caseïnfixage für Anilinfarben die Schuld daran tragen, dass bei dem gegenwärtigen Herrschen der Anilincouleurs dieses Fixirungsmittel nur beschränkte Anwendung findet. Noch weit weniger Verwendung haben die diversen Albuminsurrogate aus Kleber gefunden, und wenn es sich auch nicht leugnen lässt, dass dem bereits 1855 von Martin [5]) für den Kattundruck empfohlenen Kleber ein gewisses Fixirungsvermögen zukommt, so ist doch die bindende Kraft dieses Körpers dem Albumin gegenüber eine relativ nur geringe und dürfte derselbe wenigstens für feinere Waaren wohl nie besonders in Betracht kommen. Ebenso sind auch die durch verschiedene Proceduren aus dem Kleber gewonnenen Albuminsurrogate, wie der von Messager und Perdrix im Jahre 1860 [6]) empfohlene Kleberleim, dann der in demselben Jahre von Hannon [7]) in Vorschlag gebrachte Eiweissleim (gefaulter Kleber), sowie das schon früher von Scheurer-Rott [8]) empfohlene Albuminsurrogat (Kleber, durch Einwirkung schwacher Säuren verändert) nur ephemere Erscheinungen geblieben, von denen sich keine rechte Bahn gebrochen hat oder die doch, wie z. B. das Lucin, nur für die Fabrikation geringerer Waaren Anwendung gefunden haben. Die seiner Zeit von der *„Société industrielle"* in etwas vorschneller Weise belohnte, mit grossen Erwartungen begrüsste Idee, welche G. Leuchs

---

1) Jahresbericht 1858 p. 489; 1859 p. 551.
2) Jahresbericht 1855 p. 347.
3) Jahresbericht 1871 p. 820 (siehe die *Anmerkung*).
4) Jahresbericht 1871 p. 820.
5) Jahresbericht 1855 p. 346.
6) Jahresbericht 1861 p. 593.
7) Jahresbericht 1861 p. 594.
8) Jahresbericht 1860 p. 501 u. 502.

bezüglich der Verwendbarkeit des an den nordischen Fischschlächtereien so massenhaft resultirenden Fischrogens für die Gewinnung eines dem Albumin völlig gleichkommenden Proteïnats fasste, ist bisher Idee geblieben — die längere Zeit im Betrieb gestandene Fabrik von Sahlström in Jönköping, welche die Albuminfabrikation aus Fischrogen betrieb, scheint neuestens aufgegeben worden zu sein — und scheint Dollfuss[1]) Recht gehabt zu haben, wenn er derselben eine besondere Bedeutung absprach. Thatsächlich hat das Fischalbumin, das wiederholt versuchsweise zu Markte gebracht wurde, bisher dem Eier- oder Blutalbumin gar keine Concurrenz gemacht. Es schliesst dies indessen keineswegs die Möglichkeit aus, dass durch ein geeigneteres Verfahren sich die Mängel des bisher aus Fischrogen erzeugten Produkts beseitigen lassen und dieses Material denn doch zu Ehren gebracht werden könnte. Wenigstens dürften heute noch nicht alle Hoffnungen in dieser Hinsicht aufzugeben sein.

Feuersichere Stärke. Um Damenkleider unentflammbar zu machen, verwendet man bekanntlich Stärke, welcher Ammoniumsalze der Schwefelsäure oder der Phosphorsäure und Borsäure oder anderseits das Natriumsalz der Wolframsäure zugesetzt sind. Es scheint indess, wie Gintl[2]) (in seinem Bericht über Appreturmittel auf der Wiener Ausstellung) bemerkt, von Seiten der Fabrikanten bei der Anwendung dieser Mittel nicht immer mit dem richtigen Verständnisse vorgegangen und nicht beachtet zu werden, dass das zu wählende Präparat ein vollkommen neutrales sein müsse und man z. B. nicht ohne Weiteres das käufliche wolframsaure Natron, das häufig erhebliche Mengen von Natriumcarbonat enthält, oder etwa ein rohes Ammoniusulfat verwenden dürfe; welch letzteres übrigens schon aus dem Grunde nicht ganz empfehlenswerth ist, weil Stoffe, welche mit diesem Salze imprägnirt sind, das Plätten mit etwas heisserm Plätteisen nicht vertragen, ohne sowohl an der Farbe als auch an der Festigkeit wesentlichen Schaden zu nehmen. Dergleichen Fehlgriffe mögen wohl auch Schuld tragen, wenn sich die Anwendung der sogenannten Feuersicherheitsstärke noch nicht recht eingebürgert hat, und so lange von Seiten der Fabrikanten solcher Präparate nicht mit der grössten Gewissenhaftigkeit und Sorgfalt vorgegangen wird, ist an die so sehr erwünschte allgemeine Einführung eines solchen Schutzmittels nicht zu denken. Gintl macht noch darauf aufmerksam, dass nach seinen Erfahrungen Ammoniumalaun, wie auch unterschwefligsaures Natron als Zusatz von feuersicherer Stärke sich sehr gut eignen.

An die Arbeiten von Stein[3]) und Pinchon[4]) über die Erkennung und Unterscheidung von Farbstoffen schliessen sich an die

---

1) Jahresbericht 1860 p. 504; 1861 p. 595.

2) Gintl, Bericht über Appreturmittel, Wien 1874, daraus in Deutsche Industriezeit. 1874 p. 375.

3) Jahresbericht 1869 p. 629; 1870 p. 634, 637, 641 u. 643 (vergl. ferner das Referat über Stein's Prüfung der Zeugfarben und Farbmaterialien, Jahresbericht 1873 p. 844).

4) Jahresbericht 1869 p. 633, 635.

Untersuchungen von Bibanow[1]) (in Zürich) über den nämlichen Gegenstand. Er stellte sich mit Farbstoffen aus zuverlässiger Quelle die Proben — ausser den in der nachfolgenden letzten Tabelle erwähnten mit Phosphin und Cyanin gefärbten, die in fertigem Zustand erhalten wurden — nach den üblichen Methoden selbst her. Die Seide wurde ungebeizt gefärbt, nur für Jodgrün wurde mit Tannin gebeizt, für Wolle wurde ebenfalls keine Beize angewendet, nur die Proben für Jodgrün und Dimethylanilingrün wurden zuerst einige Zeit lang in eine Lösung von Natriumhyposulfit unter Zusatz von Schwefelsäure gebracht. Die Baumwolle wurde auf zwei verschiedene Weisen gebeizt, der eine Theil mit Albumin, der andere mit Tannin, nur für das Färben mit Diphenylaminblau und Methyldiphenylaminblau wurde keine Beize benutzt.

Die angewendeten Reagentien waren folgende: Essigsäure 8° B., Salzsäure von 21° B., Salpetersäure von 39° B., Chromsäure in 20 Thln. Wasser gelöst, Natronlauge von 12° B., gewöhnliche Ammoniakflüssigkeit, Schwefelnatrium (NaSH) in 10 Thln. Wasser gelöst, Chlorzinn (SnCl) in 10 Thln. Wasser gelöst, Eisenchlorid (Fe_2Cl_6) in 10 Thln. Wasser gelöst, Chlorkalk in 10 Thln. Wasser gelöst.

Bei Ausführung der Versuche wurden die Proben tropfenweise mittelst eines Glasstäbchens mit den Reagentien benetzt.

In den nachfolgenden Tabellen (siehe Seite 910 bis 919) bedeutet ein Strich (—), dass das angewendete Reagens keine Aenderung in der Farbe bewirkt hat; ist über das Verhalten nach dem Auswaschen mit Wasser nichts angegeben, so bedeutet dies, dass dabei keine Veränderung eingetreten ist.

In ähnlicher Weise wie W. Stein[2]) u. Pinchon[3]) giebt F. Fohl[4]) eine tabellarische Uebersicht zum Unterscheiden der hauptsächlichsten Farben auf damit gefärbten Stoffen.

δ) *Tinte.*

E. Jacobsen[5]) (in Berlin) hat im Verein mit seinem Bruder Rich. Jacobsen neuerdings wieder eine interessante, aussichtsreiche Erfindung gemacht, nämlich die von Copirtintenstiften, welche als Ersatz für Bleistift und Copirtinte dienen können. Dieser Tintenstift giebt auf trocknem Papier eine Bleifederschrift, welche sich ohne Beschädigung des Papieres nicht durch Reibgummi entfernen lässt und von welcher durch stark, aber nicht übermässig gefeuchtetes Copirpapier ohne grossen Druck oder durch

1) Bibanow, Monit. scientif. 1874 Juin p. 509; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 253; Chem. Centralbl. 1874 p. 700 u. 718.

2) Jahresbericht 1869 p. 629; 1870 p. 634.

3) Jahresbericht 1869 p. 633.

4) F. Fohl, Archiv der Pharm. (3) IV p. 64; Dingl. Journ. CCXII p. 520; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 2 p. 93.

5) E. Jacobsen, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 516.

1) *Safranin.* [1]

	Baumwolle		Wolle	Seide
	Mit Albumin	Mit Tannin		
Nüance der Probe	Mässig intensiv schön carmoisin	Intensiv carmoisin	Intensiv carmoisin	Mässig intensiv schön carmoisin
Reagens				
Essigsäure	Lebhafter, nach dem Auswaschen ursprüngliche Nüance	Wie Baumwolle mit Albumin	—	—
Salzsäure	Blau, nach dem Auswaschen wieder roth	Desgl.	Wie Baumwolle	Wie Baumwolle
Salpetersäure	Desgl.	Desgl.	Desgl.	Desgl.
Chromsäure	Gelblich braun	Gelblich braun	Gelblich braun	Gelblich braun
Aetznatron	—	—	—	—
Ammoniak	—	—	—	—
Schwefelnatrium	Gelblich roth, nach dem Auswaschen ursprüngliche Nüance	Gelblich braun	—	—
Chlorzinn	Gelblich, nach dem Auswaschen blassroth	—	—	—
Eisenchlorid	Gelblich braun, nach dem Auswaschen wieder roth	Schwärzlich braun	—	—
Chlorkalk	Braun, grau, gelb, schliesslich entfärbt	Wie Baumwolle mit Albumin	—	Entfärbt sich allmälig

1) Jahresbericht 1869 p. 572; 1872 p. 654; 1873 p. 780.

	Baumwolle		Wolle	Seide
	Mit Albumin	Mit Tannin		
Nüance der Probe	Schön rosaroth	Rosa mit schwachem Stich in Violett	Rosa mit schwachem Stich in Violett	Schön rosaroth
Reagens				
Essigsäure	—	—	—	Lebhafter, nach dem Auswaschen ursprüngliche Nüance
Salzsäure	—	—	—	Lebhafter
Salpetersäure	Grau, gelblichgrau, gelblich, nach dem Auswaschen gelblichroth	Wie Baumwolle mit Albumin	Grau, dann gelblich nach dem Auswaschen gelb	—
Chromsäure	Gelb, nach dem Auswaschen blassgelb	Desgl.	Gelb	Gelb
Aetznatron	—	—	—	—
Ammoniak	—	—	—	—
Schwefelnatrium	—	—	—	—
Chlorzinn	—	—	—	—
Eisenchlorid	Braun	Schwarz	—	—
Chlorkalk	Entfärbt sich sehr rasch und vollständig	Entfärbt sich sehr rasch und vollständig	Entfärbt sich allmälig vollständig	Entfärbt sich allmälig

Die beiden Baumwollproben waren in alkoholischen Lösungen von Magdalaroth gefärbt.

1) Jahresbericht 1869 p. 591.

8) *Hofmann's Violett* (Trimethyl-Rosanilin).

	Baumwolle		Wolle	Seide
	Mit Albumin	Mit Tannin		
Nüance der Probe	Sehr schön blauviolett	Schön bläulich violett	Bläulich violett	Dahlia blau violett
Reagens				
Essigsäure	Blau, nach dem Auswaschen ursprüngliche Nüance	Wie Baumwolle mit Albumin	Wie Baumwolle	Wie Baumwolle
Salzsäure	Hellgelb, am Rand blau und grün, nach dem Auswaschen grün, blau, endlich violett	Desgl.	Desgl.	Desgl.
Salpetersäure	Hellgelb, nach dem Auswaschen grün, blau, endlich violett	Desgl.	Hellgelb	Desgl.
Chromsäure	Gelblichbraun, nach dem Auswaschen blasser	Desgl.	Braun	Braun
Aetznatron	Allmälig zu schmutziggrau entfärbt, nach dem Auswaschen hellviolett	Braun, nach dem Auswaschen hellgrau	Braun, nach dem Auswaschen ursprüngliche Nüance	Violett wird stärker röthlich, nach dem Auswaschen ursprüngliche Nüance
Ammoniak	—	—	—	—
Schwefelnatrium	Allmälig zu hellgrau entfärbt	Allmälig zu hellgrau entfärbt	Allmälig entfärbt	Langsam und unvollständig entfärbt, nach dem Auswaschen wieder violett
Chlorzinn	Blau, nach dem Auswaschen hellviolett	Grünlich blau, nach dem Auswaschen blau	Blau	Blau, nach dem Auswaschen violett
Eisenchlorid	Blau, nach dem Auswaschen ursprüngliche Nüance	Bläulich grün, nach dem Auswaschen schwarz	—	Desgl.
Chlorkalk	Allmälig vollständig entfärbt	Wie Baumwolle mit Albumin	Sehr langsam zu hellgrau entfärbt	Wie Wolle

	Baumwolle		Wolle	Seide
	Mit Albumin	Mit Tannin		
Nüance der Probe	Sehr schönes Blauviolett	Sehr schönes Blauviolett	Schönes Violett	Schönes Braunviolett
Reagens				
Essigsäure	—	—	—	—
Salzsäure	Hellgelb, am Rand grün und blau, nach dem Auswaschen blaugrün, dann violett	Wie Baumwolle mit Albumin	Wie Baumwolle	Wie Baumwolle
Salpetersäure	Hellgelb, nach dem Auswaschen grün, blau und endlich violett	Desgl.	Desgl.	Desgl.
Chromsäure	Gelblich, nach dem Auswaschen schwarzgelb	Desgl.	Desgl.	Desgl.
Aetznatron	Allmälig zu hellgrau entfärbt, nach dem Auswaschen hellviolett	Braun, nach dem Auswaschen hellviolett	Braun, nach dem Auswaschen röthlich violett	Allmälig zu hellgrau entfärbt, nach dem Auswaschen die ursprüngliche Nüance
Ammoniak	—	—	—	—
Schwefelnatrium	Ziemlich rasch zu hellgrau entfärbt	Wie Baumwolle mit Albumin	Allmälig entfärbt	Allmälig zu hellgrau entfärbt, nach dem Auswaschen wieder violett
Chlorzinn	Blau, nach wiederholtem Auswaschen wieder violett	Blau	Blau	Blau
Eisenchlorid	Grün, nach dem Auswaschen die ursprüngliche Nüance	Schwarz	Grünlich grau, nach dem Auswaschen die ursprüngliche Nüance	Blau, nach dem Auswaschen die ursprüngliche Nüance
Chlorkalk	Rasch und vollständig entfärbt	Rasch und vollständig entfärbt	Sehr langsam aber vollständig entfärbt	Allmälig entfärbt

b) *Dimethylanilin Violett (von Poirrier)*

	Baumwolle		Wolle	Seide
	Mit Albumin	Mit Tannin		
Nüance der Probe	Schön violettblau	Schön violettblau	Violett mit schwachem Stich in Grau	Sehr schönes Blauviolett
Reagens				
Essigsäure	—	—	—	—
Salzsäure	Hellgelb, am Rand grün und blau, nach dem Auswaschen erst grün, blau, dann violett	Wie Baumwolle mit Albumin	Wie Baumwolle	Wie Baumwolle
Salpetersäure	Hellgelb, nach dem Auswaschen grün, blau, endlich violett	Desgl.	Hellgelb	Desgl.
Chromsäure	Gelblichbraun, nach dem Auswaschen blassgelb	Desgl.	Gelblichbraun	Braun
Aetznatron	Zu hellbraun entfärbt, nach dem Auswaschen hellviolett	Braun, nach dem Auswaschen hellviolett	Braun, nach dem Auswaschen wieder violett	Allmälig zu hellem Graulichviolett entfärbt, nach dem Auswaschen die ursprüngliche Nüance
Ammoniak	—	—	—	—
Schwefelnatrium	Rasch zu hellgrau entfärbt	Rasch zu hellgrau entfärbt	Allmälig entfärbt	Allmälig zu hellgrau entfärbt, nach dem Auswaschen die ursprüngliche Nüance
Chlorzinn	Blau	Blau	Blau, nach dem Auswaschen die ursprüngliche Nüance	Wie Wolle
Eisenchlorid	Grünlichblau, nach dem Auswaschen die ursprüngliche Nüance	Grünlichblau, nach dem Auswaschen schwarz	Grau, nach dem Auswaschen die ursprüngliche Nüance	Grünlichblau, nach dem Auswaschen die ursprüngliche Nüance
Chlorkalk	Allmälig vollständig entfärbt	Ziemlich rasch und vollständig entfärbt	Langsam aber vollständig enfärbt	Wie Wolle

	Baumwolle		Wolle	Seide
	Mit Albumin	Mit Tannin		
Nüance der Probe	Sehr schön grün	Grün, mit schwachem Stich in Bläulichgrau	Etwas bläuliches Grün	Schönes reines Grün
Reagens				
Essigsäure	Bläulichgrün	Bläulichgrün	—	Bläulichgrün, nach dem Auswaschen die ursprüngliche Nüance
Salzsäure	Gelb, nach dem Auswaschen wieder grün	Wie Baumwolle mit Albumin	Wie Baumwolle	Wie Baumwolle
Salpetersäure	Desgl.	Desgl.	Gelb	Gelb
Chromsäure	Gelblichbraun, nach dem Auswaschen schwachgelb	Wie Baumwolle mit Albumin	Wie Baumwolle	Wie Baumwolle
Aetznatron	Blassgelb, nach dem Auswaschen entfärbt	Desgl.	Desgl.	Desgl.
Ammoniak	Bläulichgrün	Desgl.	Etwas schwächer	Wie Wolle
Schwefelnatrium	Wird rasch entfärbt	Desgl.	Entfärbt sich	Desgl.
Chlorzinn	Gelblichgrün	Desgl.	—	—
Eisenchlorid	Gelblichgrün, nach dem Auswaschen ursprüngliche Nüance	Schwarz	—	Schwarz (durch die Tanninbeize)
Chlorkalk	Allmälig vollständig entfärbt	Allmälig und vollständig entfärbt	Unvollständig entfärbt	Wird allmählig weiss

7) Dimethylanilingrün.

	Baumwolle		Wolle	Seide
	Mit Albumin	Mit Tannin		
Nüance der Probe	Schwach grün, etwas grau	Schön grün	Grün, etwas bläulich	Schön grün
Reagens				
Essigsäure	Bläulichgrün	Wie Baumwolle mit Albumin	—	Bläulichgrün
Salzsäure	Gelb, nach dem Auswaschen wieder grün	Desgl.	Wie Baumwolle	Wie Baumwolle
Salpetersäure	Desgl.	Desgl.	Gelb	Desgl.
Chromsäure	Gelblichbraun, nach dem Auswaschen blassgelb	Desgl.	Gelblichbraun, nach dem Auswaschen grünlichgelb	Wie Wolle
Aetznatron	Fleischfarben, dann blassgelb, nach dem Auswaschen fast farblos	Desgl.	Unvollständig entfärbt, nach dem Auswaschen farblos	Fleischfarben, gelblich, nach dem Auswaschen farblos
Ammoniak	Schwach entfärbt	Desgl.	Vollständig entfärbt, nach dem Auswaschen grün	Schwach entfärbt
Schwefelnatrium	Entfärbt sich rasch	Desgl.	Unvollständig entfärbt, nach dem Auswaschen farblos	Wie Wolle
Chlorzinn	Gelblichgrün, nach dem Auswaschen ursprüngliche Nüance	Gelblichgrün	—	Gelblichgrün
Eisenchlorid	Desgl.	Schwarz	—	Wie Baumwolle mit Albumin
Chlorkalk	Rasch vollständig entfärbt	Allmälig vollständig entfärbt	Sehr langsam und unvollständig entfärbt	Wird allmälig weiss

	Baumwolle, in alkoholischer Lösung gefärbt	Wolle	Seide
Nüance der Probe	Graulichblau	Blau mit Stich in Grau	Blau mit schwachem Stich in Grau
Reagens			
Essigsäure	—	—	Nüance lebhafter
Salzsäure	—	—	—
Salpetersäure	Nach einiger Zeit grau	Schmutzig dunkelgrün	Gelblichgrau
Chromsäure	Grünlichgelb, nach dem Auswaschen grau	Braun, nach dem Auswaschen grünlichgelb	Grünlichgelb
Aetznatron	Entfärbt sich allmälig zu Grau, nach dem Auswaschen ursprüngliche Färbung	Sehr langsam zu grau entfärbt	Allmälig zu grau entfärbt, nach dem Auswaschen, ursprüngliche Nüance
Ammoniak	—	—	—
Schwefelnatrium	—	—	—
Chlorzinn	—	—	—
Eisenchlorid	Grün, nach dem Auswaschen ursprüngliche Färbung	Wie Baumwolle	Wie Baumwolle
Chlorkalk	Entfärbt sich sehr langsam	Wird langsam weiss	Langsam entfärbt

9) *Methyldiphenylaminblau* (mit Oxalsäure dargestellt).

	Baumwolle, in alkoholischer Lösung gefärbt	Wolle	Seide
Nüance der Probe	Sehr schön blau	Blau, etwas grünlich	Schön blau
Reagens			
Essigsäure	—	—	—
Salzsäure	—	Violett, nach dem Auswaschen ursprüngliche Nüance	—
Salpetersäure	Schwärzlichbraun, nach dem Auswaschen dunkelgrün	Im reflectirten Lichte schwärzlichbraun, im durchgehenden rothviolett, nach dem Auswaschen schmutzigblau	Wie Wolle, aber nach dem Auswaschen gelblichgrün
Chromsäure	Desgl.	Desgl.	Desgl.; nach dem Auswaschen schmutziggrün
Aetznatron	Entfärbt sich zu Grau, nach dem Auswaschen ursprüngliche Nüance	Erst violettroth, dann schmutzig röthlichgelb und gelblich	Rothviolett, nach dem Auswaschen wieder blau
Ammoniak	—	Entfärbt sich zu blassgrün, nach dem Auswaschen wieder blau	Wie Wolle
Schwefelnatrium	Nüance wird schwächer	Grün, grünlichgelb, blassgelb, nach dem Auswaschen fast farblos	Entfärbt
Chlorzinn	—	—	
Eisenchlorid	Grünlichblau, nach dem Auswaschen ursprüngliche Färbung	Grün, nach dem Auswaschen ursprüngliche Färbung	Wie Wolle
Chlorkalk	Langsam und unvollständig entfärbt	Nach einiger Zeit grün, nach dem Auswaschen grünlichblau	Allmälig zu gelblichgrau entfärbt

	Phosphin auf Wolle	Cyanin auf Seide
Nüance der Probe	Orange	Glänzendblau
Reagens		
Essigsäure	—	—
Salzsäure	Heller	Allmälig vollständig entfärbt
Salpetersäure	Desgl.	Allmälig unvollständig entfärbt
Chromsäure	Gelblichbraun, nach dem Auswaschen wieder Orange	Allmälig zu gelblichgrün entfärbt
Aetznatron	Zu blassgelb entfärbt	—
Ammoniak	Desgl., nach dem Auswaschen wieder Orange	—
Schwefelnatrium	Zu blassgelb entfärbt	—
Chlorzinn	—	Entfärbt
Eisenchlorid	—	Nach dem Auswaschen fast farblos
Chlorkalk	Langsam zu schwachgelb entfärbt	Sehr langsam und unvollständig entfärbt

Streichen mit dem Falzbeine sich mehrere reine Abzüge machen lassen. Ein Verlaufen der Schrift, wie bei Anwendung gewöhnlicher Copirtinte, findet bei richtiger Anfeuchtung des Papiers nicht statt. Die Originalschrift erscheint nach dem Copiren als Tinte, aber auch dann, wenn vor dem Schreiben das Papier leicht angefeuchtet wurde. Lässt man die Schrift auf trockenem Papier einige Tage hindurch stehen, so wird sie innerhalb des Papiers durch die Feuchtigkeit der Luft in Tinte verwandelt und copirt dann nicht mehr so gut mit gewöhnlichem Wasser als sofort nach dem Schreiben. Benutzt man dann aber statt des Wassers starken Essig zum Copiren, so erhält man immer noch mehrere gute Copien. Zum Copiren ist Seidenpapier oder jedes durchscheinende dünne Postpapier anzuwenden. Je weniger glatt (satinirt) das zu beschreibende Papier ist, desto besser gibt der Stift an, desto mehr Copien kann man erhalten. Mit dem Tintenstifte lässt sich auch auf geöltem Papier (Pauspapier) schreiben; die Schrift wird auf demselben auch ohne Anfeuchtung violett. Der Gebrauch des Tintenstiftes empfiehlt

sich besonders Kaufleuten, Reisenden, Architecten (zum Fixiren und Copiren von Skizzen), Rechtsanwalten etc. Der Tintenstift ist ausserdem das beste Material zum Beschreiben der Postkarten, da er vorzugsweise auf nicht glattem, starken Papier die intensivste Schrift und die besten Copien zu machen erlaubt. — Zum Anspitzen des Stiftes bedient man sich am besten einer Feile; der Abfall gibt, in Wasser gebracht, eine schöne Tinte. (Die Tintenstifte kosten in eleganter Hülse 1,50 Mk. pro Stück und sind von S. Loewenhain in Berlin, Friedrichstrasse 171, zu beziehen.) Ihre Fabrikation ist übrigens völlig abweichend von der anderer Stifte und nicht ohne Schwierigkeiten.

Die verschiedenen Anilintinten haben sich durch ihre Farbenschönheit, ihre billige und leichte Herstellung und ihre relative Haltbarkeit schon derart eingebürgert, dass es um so mehr auffällt, über sie nur spärliche Notizen in der technischen Literatur zu finden; diesem Mangel sucht nun C. H. Viedt[1]) (in Braunschweig) durch folgende Mittheilung abzuhelfen.

Zur Herstellung der farbigen Anilintinten, also der rothen, blauen, violetten, grünen und gelben Tinte, nimmt man die betreffenden wasserlöslichen Anilinsalze, welche man einfach in Wasser auflöst. Eine Vorschrift (von Fuchs in Breslau)[2]), die, zunächst für die rothe Tinte bestimmt, vorschreibt, das spirituslösliche Fuchsin in der 10fachen Menge Spiritus von 90° zu lösen und dann mit einer genügenden Menge Wasser zu verdünnen, ist verwerflich, da sich aus ihr das Fuchsin binnen kurzer Zeit völlig ausscheidet, so dass die Tinte farblos und die Schrift körnig wird. Dasselbe findet statt, wenn man die anderen Anilintinten nach obiger Vorschrift aus spirituslöslichem Farbstoff bereitet.

Die rothe Tinte bereitet man, indem man 1 Th. wasserlösliches Diamantfuchsin in 150 bis 200 Th. siedendem Wasser auflöst. Nach dem Erkalten ist die Tinte sofort zu gebrauchen. Zusatz von arabischem Gummi ist nur für sehr langsam und fest schreibende Personen nöthig, für welche man 3 Th. weissestes arabisches Gummi oder weisses Dextrin in 6 Th. Wasser gelöst zusetzt. Die Tinte fliesst leicht, ohne zu „kleksen", schimmelt natürlich nie, hat eine feurige Farbe, welche allerdings nicht die Farbschönheit des Carmins erreicht, dafür aber haltbarer, weit billiger und leichter herzustellen ist. Ihr Farbton spielt etwas in's Violette; indess kommt jetzt ein Diamantfuchsin von Knosp in den Handel, das sich durch eine schön corallenrothe Färbung auszeichnet. Die Farbe der Fernambuktinte ist weniger schön. 1 Liter dieser Anilintinte kostet 22 bis 24 Pfg., im Handel dagegen bis 6 Mk. Auf die Qualität des Fuchsins kommt sehr viel an; von manchen Fabriken kommen Fuchsine wie auch andere Anilinfarben in den Handel, welche nicht völlig wasserlöslich sind, sei es in Folge schlechter Fabrikation oder durch Verfälschungen. Auch wird dem Fuchsin häufig Krystallzucker

1) C. H. Viedt, Dingl. Journ. CCXIV p. 167; Polyt. Centralbl. 1875 p. 47; Deutsche Industriezeit. 1875 p. 486.
2) Jahresbericht 1866 p. 603.

zugesetzt, der mit Fuchsinlösung gefärbt ist. Ueber den Werth des Fuchsins vergewissert man sich am besten durch eine colorimetrische Probe. Man bereitet sich dazu eine Normallösung, indem man je 1 Centigrm. unverfälschten guten Fuchsins in 10 Liter Wasser löst und hiermit eine Glasröhre von etwa 20 Centim. Länge und 1 Centim. Durchmesser füllt. Zur Prüfung eines andern Fuchsins löst man dann ebenfalls 1 Centigrm. in nur 5 Liter Wasser, füllt davon 50 Kubikcentim. in eine Bürette von 1 Centim. Durchmesser, worauf man noch so viel Wasser zufügt, bis der Farbton der Normalflüssigkeit erreicht ist. Der relative Werth des untersuchten Fuchsins lässt sich hieraus leicht berechnen. Man habe z. B. noch 25 Kubikcentim. Wasser der zu untersuchenden Lösung in der Bürette hinzugefügt, so ist der Werth des betreffenden Fuchsins nur 75 Proc. In ähnlicher Weise kann man auch die übrigen Anilinfarben auf ihren Werth prüfen.

Die blaue Tinte erreicht nicht völlig den Farbton einer gut bereiteten Berlinerblautinte, da sie stets ein wenig in's Graue sticht. Wer aber weiss, welche Mühe die Herstellung einer Berlinerblautinte kostet, und wie empfindlich diese ist, wird die Anilintinte vorziehen; die Indigo- und Indigocarmintinten stehen der Anilintinte nach. Man löst zur Herstellung 1 Th. wasserlösliches *Bleu de nuit* (*Bleu de Paris*) in 200—250 Th. siedendem Wasser auf. Die mit der Tinte gemachten Schriftstücke dürfen nach dem Trocknen nicht kupferig glänzen, andernfalls muss man der Tinte noch Wasser zusetzen. Im Uebrigen verhält sich diese Tinte wie die Fuchsintinte. Die violette Anilintinte ist die verbreitetste von allen Anilintinten. Ed. Beyer in Chemnitz verkauft sie als „Tinte für die elegante Welt"; von andrer Seite wird sie als „Extrafeine violette Salontinte" vertrieben. Nicutowsky in Berlin nennt sein Fabrikat „*Furieuse et brillante Encre de Salon parisienne*". Der Handelspreis eines Liters variirt von 2,6—6 Mk.; sie ist aber zu 22—24 Pfg. herzustellen. Zur Bereitung löst man 1 Th. wasserlösliches Blauviolett-Anilin in etwa 300 Th. Wasser auf. Sie ist von ausgezeichnet feuriger Farbe, lässt den Farbstoff nie fallen, schreibt flüssig und leicht und trocknet rasch. Sehr empfindlich indess ist sie gegen die gebräuchliche Copirtinte aus Blauholzextract, Alaun, Kupfervitriol, Schwefelsäure und Glycerin. Taucht man eine Feder, welche schon für Copirtinte diente, in eine violette Anilintinte, so wird die Schrift sofort sehr blass und körnig.

Die sogenannten Tintencartons stellt man dadurch her, dass man ungeleimtes Papier mit einer ganz concentrirten Auflösung des wasserlöslichen Blauviolett tränkt, die Papierstreifen nach dem Trocknen eine Satinirmaschine passiren lässt und sie dann in entsprechende Stücke zerschneidet. Obgleich die Cartons von R. Böttger[1]) empfohlen werden, kann Viedt in ihnen nur eine unrationelle Erfindung erblicken. Zum Gebrauch soll man die Cartons in Stückchen zerreissen und mit Wasser übergiessen. Dabei hält aber die Papierfaser einen bedeutenden Theil (etwa 30 Proc.) des Farbstoffes zurück, welcher also für die Tinte verloren ist. Ausserdem setzen

1) Jahresbericht 1873 p. 842.

sich die aufgeweichten Papierfäserchen stets in die Feder, so dass eine Schrift bei Anwendung der Cartons nur möglich ist, wenn man die Tinte filtrirt, welche Operation den Cartons aber den einzigen Werth, nämlich den einer sehr schnellen Tintenerzeugung auf Reisen etc. rauben würde. Viedt sieht nicht ein, weshalb nicht einfach das pulverförmige Blauviolett als Tintenpulver angewendet wird; es löst sich weit schneller, ist noch transportfähiger als Cartons und besitzt deren Mängel nicht. Um den Einwurf zu beseitigen, dass das Pulver leicht abschmutzt, könnte man es in kleine Gelatinekapseln einfüllen, welche man dann durch einen Tropfen concentrirter Gelatinelösung oder besser mit einer heissen Lösung von arabischem Gummi dicht verschliesst. Es liesse sich leicht einrichten, dass eine Kapsel für eine bestimmte Quantität Tinte ausreicht. Die grüne Anilintinte ist die farbprächtigste, aber auch theuerste von allen. Zu ihrer Herstellung löst man 1 Th. Jodgrün (ist nur wasserlöslich) in 100 bis 110 Th. kochendem Wasser auf. Sie schreibt leuchtend blaugrün; soll der Farbton gelbgrüner werden, so setze man etwas Pikrinsäure zu. Sie übertrifft die Grünspan- und sonstige grünen Tinten bedeutend an Schönheit. Die gelbe Tinte ist nicht zu empfehlen, eine Auflösung von 1 Th. Pikrinsäure in 120 bis 140 Th. Wasser ist besser und billiger; übrigens wird gelbe Tinte fast nie gebraucht. Zu Copirtinten lassen sich die erwähnten Anilintinten nicht gut verwenden. Obgleich sie wasserlöslich sind und in Folge dessen bei jeder Befeuchtung abklatschen, sind die Schriftzüge doch nicht dick genug aufgetragen, um stark gefärbte Copien zu geben. Concentrirtere Lösungen der Anilinsalze, welche diesem Uebelstande abhelfen würden, verwischen trocken leicht und liefern ausserdem metallisch glänzende Schrift. E. Jacobsen's Vorschrift zur waschechten anilinschwarzen Tinte [1]) ist in jeder Beziehung vorzüglich. Ob eine rothe, violette oder blaue Tinte Anilintinte ist, oder Carmin-, Berlinerblau-, Blauholz- resp. Indigotinte etc. kann man einfach durch Eindampfen der betreffenden Tinte ermitteln. Der bei Anilintinten zurückbleibende Rückstand ist grüngolden oder kupferig glänzend, der Rückstand der anderen Tinten aber nicht. Die Herstellung der Anilintinten ist so leicht und so billig, dass jeder Consument sich seine Tinte selbst herstellen sollte.

Th. Wegler [2]) bringt eine Vorschrift zur Bereitung rother Tinte zum Zeichnen der Wäsche. Man verdünnt Hühnereiweiss mit ca. dem gleichen Volumen Wasser und rührt dieses Gemenge mit einem Glasstabe so lange lebhaft um, bis es gehörig Schaum bildet. Dann filtrirt man durch feine Leinwand und mischt fein zerriebenen Zinnober aufs innigste mit dem Filtrat, wodurch man bei genügendem Zusatz des Zinnobers eine dickliche Flüssigkeit erhält. Diese trägt man auf die zu zeichnende Wäsche mit einem Federkiele auf, und nach dem Trocknen überfährt man die Rückseite der beschriebenen Stelle mit einem heissen Plätteisen, wodurch das Eiweiss coagulirt und die Schriftzüge auf dem Gewebe dauerhaft fixirt werden,

---

1) Jahresbericht 1866 p. 603.
2) Th. Wegler, Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1874 p. 209; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1370.

so dass Seife, Alkalien und Säuren sie nicht angreifen. Diese Tinte lässt sich in einem gut verschlossenen Glase lange aufbewahren, ohne den suspendirten Zinnober abzusetzen.

Hotz-Osterwald[1]) bringt einen gedrängten Auszug aus einer grösseren Arbeit: „Die Zerstörung der Codices und Palimpseste durch die modernen Gelehrten. Beiträge zur paläographischen Chemie und zur Geschichte der Technik." Seit Sir Humphrey Davy's analytischen Untersuchungen vernachlässigte die Chemie paläographische Studien. Doch thut Abhülfe Noth, da die Philologen durch zweckwidrige Reagentien und deren verkehrten Anwendung die alten Handschriften zu schädigen, ja zu ruiniren pflegen. Abgesehen von der auf Papyrus verwendeten antiken Kohlen- oder Tuschtinte sind freilich die im Alterthum und Mittelalter gebrauchten Schreibpigmente bisher unerforscht. Namentlich ist der dunkel- bis hellbraune, ausnahmslos auf Pergament gebrauchte Farbstoff bis jetzt völlig räthselhaft. Gestützt auf sorgfältige Untersuchungen wies der Vortragende durch eine Reihe historischer, chemischer, mikroskopischer etc. Momente die Identität desselben mit dem Weinfarbstoff, dem Oenocyanin bez. Rosit und Purpurit nach. Dieser Farbstoff wurde durch Abkochung meist aus Hefe dargestellt. Er war dem Alterthum schon lange vor seiner Verwendung zur Schrift zunächst als Malerfarbe bekannt. Während die herrschende Meinung den Stoff *a priori* als eisenhaltig betrachtet und danach behandelt, ist er an sich eisenfrei. Thatsächlich kommt allerdings vielfach ein Eisengehalt vor; aber er ist der Existenz und dem Quantum nach durchaus zufällig; übrigens leicht erklärlich, und fehlt häufig genug ganz. Dieses „Rebenbraun" tritt seit dem III. Jahrhundert nach Chr. zunächst in Griechenland als „ἔγκαυστον": das „Eingebrannte" „Gekochte" auf (woher *incaustum*, *inchrostro*, *encre* und *ink*), herrscht, nahezu alle erhaltenen Handschriften antiker Werke umfassend, bis zu seiner Ablösung durch das moderne Gallat im XIV. Jahrhundert, welch letzteres ohne Zweifel eine arabische Erfindung ist. Die gebräuchlichen Reagentien sind sämmtlich theils absolut, theils relativ tadelhaft; voraus die bis vor kurzem höchst angesehene, jetzt noch vielfach beliebte „Gioberti-Tinktur" (d. h. Blutlaugensalz mit Salzsäure), welche in Bälde Schrift und Pergament in blauen Staub verwandelt; nicht minder aber auch die gerühmten, angeblich ganz unschädlichen Schwefelmetalle, durch welche die Schrift verwaschen und häufig nach einiger Zeit ganz unerkennbar wird. Empfohlen wurde dagegen gelbes sowie rothes Blutlaugensalz mit Essigsäure, deren Produkt sich sammt dem Pergament bestens erhält. Successive Auftragung dieser Lösung kann z. B. selbst bei sonst verzweifelten Palimpsestfällen von Nutzen sein. Dagegen wirkt Schwefelkalium, theoretisch anscheinend das beste Mittel, mit Essigsäure merkwürdiger Weise vehement contrahirend auf die Membran und ist aus diesem Grunde wenigstens in genannter Mischung unzulässig.

---

1) Hotz-Osterwald, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1743.

Literatur.

1) The Chemical Technologist, devoted to the Arts and Manufacturers relating to Dyeing, Calico Printing, Bleaching, Finishing, Sizing, Alkali and Vitriol Making etc. A new monthly chemical Journal. Manchester 1874. Palmer and Howe, Bondstreet 1, 3 and 5.

Papierfabrikation.

F. D. Blyth und A. G. Suthby[1]) liessen sich (in England) ein Verfahren der Fabrikation von Cellulose patentiren, welches darin besteht, dass man das Holz zwar mit Alkalilauge und Hochdruckdämpfen behandelt, aber jedes dieser Agentien für sich einwirken lässt. P. de Wilde[2]) bespricht das Bleichen des Holzes, Strohes etc. für die Papierfabrikation[3]). Um Holz, Stroh, Esparto, Jute etc. behufs der Verwendung zur Fabrikation von Papier zu bleichen, erhitzt man sie, nachdem sie zerkleinert sind, nach dem gewöhnlichen Verfahren in verschlossenen Kesseln mit concentrirter Sodalauge. Im Mittel braucht man auf 5 Kilo Rohmaterial 1 Kilo Soda (*Soude*), und das Kochen geschieht unter einem Druck von 4 bis 5 und bei Holz sogar unter einem solchen von 8 bis 12 Atmosphären. Da dieses Verfahren grosse Uebelstände darbietet, so hat der Verf. versucht, ob man, wie nach früheren Versuchen von Berthollet und Orioli[4]) sich erwarten liess, nicht durch eine vorausgehende Behandlung der genannten Materialien mit Chlorgas die Stoffe, welche die Fasern derselben begleiten, in Alkali leichter löslich machen könne. Er kochte das angemessen zertheilte Material zunächst mit Wasser, um es mit Feuchtigkeit zu imprägniren, liess es dann abtropfen, brachte es in einen gläsernen Becher und leitete auf den Boden desselben Chlorgas. Das Material erwärmte sich und nahm eine orangegelbe Farbe an. Nachdem es einige Zeit in der Chlor-Atmosphäre verweilt hatte, wurde es mit Wasser gekocht, welches dabei viel Salzsäure aufnahm. Wurde das so behandelte Material mit einer Quantität kaustischer Sodalauge, deren Sodagehalt $^{1}/_{10}$ vom ursprünglichen Gewicht desselben betrug, benetzt, so bräunte es sich; zugleich wurde es weich, die Fasern trennten sich von einander und verwandelten sich in ein graues Zeug, welches leicht durch Chlorkalk (1 Liter Chlorkalklösung von 1° B. auf 100 Grm. Material) zu bleichen war. Die gebleichten Fasern hatten einen seidenartigen

---

1) F. D. Blyth und A. G. Southby, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 12 p. 572.

2) P. de Wilde, Bullet. de l'académie royale 1874 Janvier p. 28; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 10 p. 479; Polyt. Centralbl. 1874 p. 926.

3) Cl. Winkler's ausgezeichnete Arbeiten über das Bleichen des Holzstoffes sind, wie es scheint, dem Verf. obiger Notiz unbekannt geblieben. Vergl. Jahresbericht 1869 p. 645; 1870 p. 656.

4) Jahresbericht 1868 p. 691.

Glanz und eine tadellose Festigkeit. Ein im Grossen angestellter Versuch ergab dieselben Resultate, wie diese Laboratoriums-Versuche. Gleichwohl hält der Verf. das neue Verfahren nicht für geeignet, in die Praxis eingeführt zu werden, da die Kosten der Behandlung des Materiales mit Chlorgas zu beträchtlich sind, obschon die Ausgabe für Alkali und Chlorkalk sehr verringert werden würde. Ueberdies würde das neue Verfahren in der Ausführung weniger einfach sein, als das bisherige Verfahren, und die Regeneration des verwendeten Alkalis würde bei demselben weniger vollständig sein.

J. Foley[1]) (in Montreal, Canada) liess sich (für England) ein Patent auf die Herstellung von Papierbrei patentiren. Das Patent handelt erstens von der Verwerthung eines neuen Rohmaterials für Zwecke der Papierfabrikation und zweitens von der Zubereitung desselben vor der Aetzkalibehandlung. Der zu benutzende Rohstoff ist *Zizania aquatica*, eine in Canada und den Vereinigten Staaten in grosser Menge vorkommende und daselbst „wilder Reis“ genannte Pflanze. Es wird vorgeschlagen, die kurz geschnittenen und zerquetschten Fasern in hermetisch verschliessbare Cylinder zu bringen, und diese luftleer zu pumpen und nachher mit Aetzkalilösung zu füllen. Das mehrstündige Kochen mit der Lauge mag unter vermehrtem Drucke stattfinden. Die weitere Bearbeitung weicht von den übrigen Methoden nicht ab. F. R. H. Protherae[2]) stellt (nach einem englischen Patente) Papierbrei in folgender Weise dar. Ausgenützte Gerberlohe mit Aetznatron unter Druck behandelt, liefert ein vortreffliches Material als Beimengung zu Papierbrei, wenn man die Operation in innen verzinnten Gefässen vornimmt.

Als Füllstoff der Papiermasse[3]) wird gegenwärtig häufig Bauxit aus der Krain (sogenannter Wocheinit)[4]) angewendet. Lochhead[5]) will den Asbest zur Papierfabrikation verwenden.

B. Schubert[6]) lieferte eine ausführliche Schilderung des gegenwärtigen Standpunktes der Papierfabrikation. Gebr. Sachsenberg[7]) construirten einen rotirenden Hadernkocher. Derselbe ist auch von R. Weber[8]) beschrieben worden.

Rud. Weber[9]) schildert in dem amtlichen Wiener Weltausstellungs-

1) J. Foley, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1029.

2) F. R. H. Protherae, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 661.

3) Vergl. d. Jahresbericht p. 462 u. Polyt. Centralbl. 1874 p. 464.

4) Jahresbericht 1865 p. 324; 1866 p. 252; 1867 p. 267; 1872 p. 319.

5) Lochhead, Bull. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 12 p. 574; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 659.

6) B. Schubert, Uhland's Maschinenconstructeur 1873 Nr. 52; 1874 Nr. 1, 2, 3, 4 u. 5.

7) Gebr. Sachsenberg, Engineering 1874 Jan. p. 3; Polyt. Centralbl. 1874 p. 502.

8) Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873; Bd. I. p. 783.

9) Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873; Braunschweig 1874 Bd. I p. 785 (daraus in Polyt. Centralbl. 1874 p. 893; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 275); ferner vergl. Zeman, Dingl. Journ. CCXIII p. 290.

berichte den Holländer von Debié, Granger und Pasquier. Dieser Holländer, der auch von der Carolinenthaler Maschinenbaugesellschaft in Prag ausgeführt wird, ist so construirt, dass eine Kraftersparniss beim Mahlen des Papierzeuges durch eine andere Vertheilung der Arbeiten, als sie den wesentlichen Theilen der gewöhnlichen Holländer obliegt, erzielt wird. Bei den gewöhnlich angewendeten Ganzzeughölländern erfolgt bekanntlich die Zertheilung der Faser bei der Passage des breiigen Produktes durch den schmalen Zwischenraum zwischen der Trommel und dem Grundwerk. Die mit den vorstehenden Messern versehene Trommel setzt den gesammten Inhalt der Wanne in Bewegung und führt so dem Schneidwerke den Stoff zu. Hierbei findet ein erheblicher Kraftverlust statt. Ein grosser Theil der Fasern verbleibt zwischen den Messern und wird unzertheilt hinter die Trommel geschleudert. Ferner ist, um den ganzen Inhalt der Wanne zu bewegen, eine ziemlich grosse Kraft erforderlich, die natürlich nicht vollständig ausgenutzt wird. Nach Versuchen von Lespermont und Sagebien brauchte ein Holländer, zu dessen Betrieb bei gewöhnlicher Füllung der Wanne 8 Pferdestärken nöthig waren, 10 Pferdestärken, als man die Wanne bis zum Rande mit reinem Wasser füllte, die Trommel daher tiefer als gewöhnlich eintauchte. Bei dem in Rede stehenden Holländer wird nun nicht der ganze Inhalt der Wanne, sondern nur so viel davon, als zur Speisung des Schneidwerkes erforderlich ist, in Bewegung gesetzt. Die Trommel, welche kleiner als gewöhnlich ist, liegt nahe dem oberen Rande der Wanne, der obere Theil des Grundwerkes sogar etwas über dem Niveau des Stoffes. Den Zugang zu dem Grundwerke bildet eine stark gebogene Fläche, über welche der Brei durch einen langsam rotirenden Schaufelelevator dem Schneidwerke regelmässig zugeführt wird. Dieser Elevator ist ein Schöpfrad von ca. 1 Meter Durchmesser, hat stark gekrümmte Schaufeln und macht etwa $1^1/_4$ Umdrehung pro Minute. Da dieser Elevator der Trommel die Stoffbewegung abnimmt, so brauchen die bei den gewöhnlichen Holländertrommeln zugleich als Schaufeln wirkenden Messer nur wenig, etwa 5 bis 6 Millim. über die Oberfläche der Trommel hervor zu ragen. Deshalb können sie dünner sein und erfordern nicht das häufigere Nachschleifen, wie die Messer der gewöhnlichen Holländer. Die erzielte Kraftersparniss wird auf 20 bis 25 Proc. geschätzt. Ein anderer bei den bisher benutzten Holländern hervortretender Uebelstand beruht darin, dass die an der Oberfläche und in der Nähe des Bodens befindlichen Schichten mit verschiedener Geschwindigkeit circuliren, wodurch bewirkt wird, dass einzelne Partien des Stoffes das Schneidwerk öfter als andere passiren. Man sucht durch Umrühren des Stoffes diesem Uebelstande abzuhelfen. Bei dem neuen Holländer wird derselbe dadurch verringert, dass der Elevator bis nahe auf den Boden der Wanne eintaucht. Zur Ausgleichung der ungleichen Geschwindigkeiten der in der Nähe der Mittelwand und der Aussenwand befindlichen Stofftheile dient ein zweckmässig angebrachter Verbindungscanal. Derartige Holländer sind bereits in grösserer Zahl in Thätigkeit und dem Vernehmen nach entspricht ihre Leistung den gehegten Erwartungen.

Aus dem Berichte von Gustav Herrmann[1]) (in Aachen) über die Maschinen zur Papierfabrikation auf der Wiener Weltausstellung geben wir einen gedrängten Auszug. Besonders hervorzuheben sind die Verbesserungen an den Vorrichtungen zum Schleifen des Holzes, um deren Leistungsfähigkeit qualitativ wie quantitativ zu heben. Ebenso verdient ein rationelles Waschverfahren besondere Erwähnung, welches bei der Herstellung des Holzstoffes *auf chemischem Wege* bedeutende Ersparnisse durch Wiedergewinnung der dabei in Anwendung kommenden Alkalien verspricht, so dass in Zukunft dieser Stoff, die sogenannte Cellulose, welcher bisher wegen seines hohen Erzeugungspreises nur auf die Darstellung der theureren Papiersorten beschränkt blieb, wohl eine grössere Verwendung finden dürfte. Bei der unbestritten vorzüglicheren Qualität der Cellulose, im Vergleiche mit dem geschliffenen Holzstoffe, würde hierin ein entschiedener Fortschritt zu erkennen sein. Die Ausstellung lässt ferner ein lebhaftes Bestreben nach Verbesserung der Knotenfänger erkennen, insbesondere scheint man den rotirenden Apparaten dieser Art, von welchen vier verschiedene ausgestellt waren, heute eine besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden. Endlich zeigte auch die Vorführung von theilweise ganz neu erfundenen schönen Färb- und Glättmaschinen für die Buntpapierfabrikation ein erfreuliches Streben zum Fortschritt.

Der erwähnte Waschapparat für die Masse bei Herstellung der Cellulose, welcher von Lespermont herrührt, war in Zeichnungen und einem Modell in der französischen Abtheilung, sowie auch von der Karolinenthaler Maschinenfabrik in der österreichischen Abtheilung ausgestellt. Behufs Herstellung der Cellulose wird bekanntlich das Holz, welches zuvor durch geeignete Maschinen in Späne verwandelt worden ist, in einer alkalischen Lauge (Soda) bei hoher Temperatur gekocht. Die Lauge löst hierbei die Harze und sonstige die Fasern zusammenkittende Stoffe des Holzes auf, wodurch eine Zertheilung der gröberen Späne in feinere Fasern bewirkt wird, die nachher wegen ihrer besonderen Verfilzungsfähigkeit ein relativ sehr gutes Papiermaterial geben. Bevor die gekochte oder gelaugte Masse dem Bleichprocesse unterworfen werden kann, ist ein Auswaschen derselben vorzunehmen, und hierzu dient der in Rede stehende Lespermont'sche Apparat. Die Absicht des Erfinders ist die, jenes Auswaschen der Masse möglichst vollständig mit der möglich kleinsten Menge Waschwasser zu bewirken, damit das auf solche Weise erhaltene Waschwasser eine hohe Concentration besitze, und also zur Wiedergewinnung der darin enthaltenen Soda nur eine kleine Wassermenge verdampft werden muss. Zu dem Ende ist der Apparat nach dem Principe der Gegenstromwirkung construirt, und zwar hat er folgende Einrichtung.

Zwei parallel neben einander gelagerte horizontale Wellen tragen 13 mit Drahtsieb überzogene conische Trommeln, und zwar die hintere Welle

---

1) Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung 1873. Braunschweig 1874, Bd. II p. 216 (Gruppe XIII. Section II. b. Maschinen für Faserstoff-Industrie).

7, die vordere 6, welche derartig gegen einander verstellt sind, dass immer eine Trommel der einen Welle zwischen zwei Trommeln der anderen liegt, so wie das Schema andeutet:

1 3 5 7 9 11 13
2 4 6 8 10 12

Die dem Waschprocesse zu unterwerfende Masse tritt aus den Bäuchgefässen zunächst in die Trommel 3 am engeren Ende ein, und fällt, während die Lauge mit den aufgelösten Harz- und Saftbestandtheilen durch die Maschen des Siebes durchfliesst, am weiten Ende der Trommel heraus. Hier trifft sie mit der aus dem Siebe Nr. 5 durch die Maschen geflossenen Lauge zusammen, und wird mit derselben gemeinschaftlich durch einen Canal nach dem engeren Ende der Siebtrommel Nr. 4 geführt, nachdem sie auf dem Wege dahin durch einige Rührschaufeln, die auf einer dritten Welle angebracht sind, mit der Lauge aus Nr. 5 gut gemengt worden ist. Die Siebtrommel Nr. 4 schöpft bei ihrer Umdrehung mittelst zweier gebogener Schöpfröhren das von 3 herkommende Gemisch an, welches nun bei dem Durchgange durch die Trommel 4 einer abermaligen Separation der festen Masse von der Flüssigkeit unterworfen wird, so zwar, dass die feste Masse beim Herausfallen aus Nr. 4 wieder mit der flüssigen Masse aus der Trommel Nr. 6 zusammentrifft, um mit derselben, durch Rührschaufeln gemischt, nach der Siebtrommel Nr. 5 zu fliessen. Hier erleidet das Gemisch wieder eine Separation in feste Masse, die nach Nr. 6 geführt wird und Waschflüssigkeit, die, wie oben gezeigt, mit der aus Nr. 3 fallenden festen Masse nach Nr. 4 geht. In dieser Weise wiederholt sich der Vorgang in allen folgenden Trommeln derartig, dass immer die feste Masse aus einer Trommel zusammen mit der Waschflüssigkeit der zweitfolgenden Trommel in die nächstfolgende Trommel geführt wird, während die durch die Siebmaschen abgeflossene Waschflüssigkeit zusammen mit der festen Masse der zweitvorhergehenden Trommel in die nächstvorhergehende Trommel geht. Die aus der 12. Trommel fallende feste Masse endlich wird, durch reines Waschwasser verdünnt, nach der letzten Trommel Nr. 13 geführt, von wo sie als gänzlich gereinigte Masse fortgeführt wird. Das durch diesen einmaligen Waschprocess nur sehr wenig verunreinigte Waschwasser aber folgt dem oben angegebenen Wege von 13 nach 12, 11 und so fort, wobei es auf diesem Wege nach rückwärts mehr und mehr von den lösbaren Substanzen aufnimmt, indem es immer mit weniger gewaschenen, daher unreineren Massen zusammentrifft. Wenn es schliesslich, mit der unreinsten, aus Nr. 3 fallenden, festen Masse vereinigt, die Trommel Nr. 4 passirt hat, wird es als vollständig mit Saft und Soda gesättigte Lösung durch die mit sehr feinem Siebe beschlagene Siebtrommel Nr. 2 geführt, welches den Zweck hat, die etwa mit der Flussigkeit mitgegangenen feinen Holzfasern zurückzuhalten, und geht dann nach den Apparaten, welche die Wiedergewinnung der in der Waschflüssigkeit enthaltenen Soda zum Zwecke haben. Eine ähnliche Function wie Nr. 2 hat auch die Siebtrommel Nr. 1, durch welche die Flüssigkeit geführt wird, welche die frisch von den Bäuchgefässen kommende Masse in dem zuerst er-

reichten Siebe Nr. 8 entliess. Durch diesen sinnreichen Process, bei welchem das zum Waschen angewandte Wasser der zu waschenden Masse entgegengeführt wird, erreicht man, wie die ausgestellten Proben sowohl der festen Masse wie der Waschflüssigkeit deutlich erkennen liessen, von Sieb zu Sieb immer reiner werdende, ursprünglich ganz dunkelbraune, schliesslich fast weisse Masse; und andererseits eine mehr und mehr concentrirte mit Soda und Saftbestandtheilen gesättigte Waschflüssigkeit, aus welcher die Wiedergewinnung der Alkalien mit verhältnissmässig geringem Brennmaterialaufwande ermöglicht ist. Der Aussteller giebt an, dass durch seinen Apparat, welchen er übrigens auch für andere Zwecke, z. B. zum Auslaugen des Zuckersaftes aus den Rüben, anwenden will, der Sodagehalt der gewaschenen Masse bis auf $^1/_2$ Proc. des verwendeten Alkalis herabgezogen werden und dass aus der abgehenden concentrirten Waschflüssigkeit 86 Proc. der beim Bäuchen verbrauchten Soda wiedergewonnen werden könne. Hierzu sei unter Anwendung des Porion'schen Ofens ein Aufwand von nur 2 bis $2^1/_4$ Kilogr. Steinkohlen für je 1 Kilogr. wiedergewonnener Soda erforderlich. Auf diese Weise würde es möglich sein, die Aufschliessung der Holzfaser mit 15 bis 20 Proc. derjenigen Sodamenge zu bewirken, welche man bislang zur Herstellung der Cellulose bedurfte, so dass in Zukunft eine billigere Herstellung und damit allgemeinere Anwendung dieses Stoffes in der Papierfabrikation in Aussicht stehen dürfte, vorausgesetzt, dass die angegebene Methode auch in der Praxis sich gehörig bewähren sollte. Hier mag nur angeführt sein, dass allerdings schon bedeutende Papier- und Cellulosefabriken den Lespermont'schen Apparat angenommen haben.

Holzschleifmaschinen zur Herstellung des Holzstoffes auf mechanischem Wege waren zwei ausgestellt; eine von dem Erfinder dieser ganzen Industrie, H. Völter in Heidenheim und J. M. Voith, die andere von der Firma Ph. u. F. Bell in Krienz bei Luzern. Wenn auch die Völter'sche Schleifmaschine [1]) im Allgemeinen dieselbe Anordnung eines um eine horizontale Achse rotirenden, mit fünf Einlegekästen oder Pressen versehenen Steines zeigte, wie die von demselben Aussteller in Paris ausgestellt gewesene, so waren doch in der Construktion einzelner Theile Aenderungen vorgenommen, welche in Verbindung mit den durch die Erfahrung festgestellten Vortheilen in der Handhabung es ermöglichen, mit den heutigen Maschinen das doppelte Quantum Holzstoff (24 Ctr. pro 24 Stunden) gegen früher zu liefern. Hierzu ist ein geringeres Bedienungspersonel und eine relativ kleinere Betriebskraft erforderlich. Dieses Resultat erklärt sich namentlich dadurch, dass entgegen der früheren Annahme durch die Erfahrung sich ergeben hat, dass bei einer vorhandenen Betriebskraft es vortheilhafter ist, eine kleinere Auflagerfläche des Holzes auf den Stein rasch, als eine grössere Fläche langsam abzuschleifen. Demgemäss wurde der Defibreur entsprechend abgeändert, zur Aufnahme der grösseren Betriebskraft stärker

1) Vergl. über diese Maschine E. Twerdy, Offic. Ausstellungsbericht über Papierindustrie, Wien 1874, daraus in Deutsche Industriezeit. 1874 p. 15. u. Polyt. Centralbl. 1874 p. 497.

construirt. Der Raffineur wurde durch rationellere Schärfung, und die Sortirapparate durch geeignete, nicht mehr wie früher quadratische, sondern durch längliche, dem schnellen Durchgange der Fasern besser angepasste Löcher befähigt, das grössere Lieferungsquantum des Defibreurs gleichzeitig aufzuarbeiten. Namentlich zeigte auch die Form des Gestells und die Lagerung gegen früher den entschiedenen Vortheil einer leichteren Auswechselung des Steines. Die Regulirung des Druckes sämmtlicher Pressen geschieht durch eine einzige Kette und ein gemeinschaftliches Gewicht, wodurch der Vortheil erreicht wird, dass bei der Auslösung einer oder einiger Pressen, die vorhandene Kraft von den übrigen nun stärker belasteten Pressen, aufgenommen, daher bei gleichmässigem Gange der Maschine die Betriebskraft sehr ökonomisch verbraucht wird. Die in höherem Maasse selbstthätig arbeitende Maschine vermindert dabei trotz der höheren Produktion die Handarbeit, und was den Kraftverbrauch anbetrifft, so giebt der Aussteller an, jetzt mit je vier Pferdekraft bei 24stündiger Arbeit einen Centner feinen, lufttrocken gedachten Holzstoffes erzeugen zu können, während die in Paris ausgestellte Maschine zu diesem Zwecke 5 Pferdekraft erforderte. Der nach dem Völter'schen System hergestellte Holzstoff, dessen Produktionskosten sich auf 6 bis 7,5 Rmk. pro Ctr. belaufen, hat einen Preis von 12 bis 13,5 Rmk., und kann dem Papierfabrikanten Hadernzeug im Werth von 24 bis 30 Rmk. ersetzen, ohne dass das Papier deswegen weniger willige Abnehmer findet. Der Zusatz solchen Holzstoffes zur Hadernmasse kann, je nach den an das Papier zu stellenden Anforderungen, von 25 bis zu 80 Proc. steigen, ja Pappen, Cartons und Stuccaturarbeiten werden auch gänzlich aus Holzstoff gemacht. Der enorme Aufschwung, welchen die Holzstofffabrikation insbesondere in den letzten Jahren genommen hat, erklärt sich am besten aus der Angabe, dass die Zahl der in den Jahren 1867 bis 1872 von Völter an europäische Fabriken gelieferten Maschinen 136 beträgt, und dass im Ganzen in Europa und Amerika zusammen 360 solcher Maschinen in Thätigkeit sind. Die in Europa arbeitenden 210 Völter'schen Maschinen erzeugen jährlich etwa 1 Million Ctr. Holzstoff (welche etwa $1^2/_3$ Millionen Ctr. Hadern ersetzen), während die von anderen Construkteuren gelieferten Maschinen ungefähr ein ebenso grosses Quantum liefern dürften.

Die von Th. u. F. Bell ausgestellte Schleifmaschine[1]) (*Defibreur*) besteht aus einem auf einer verticalen Achse befindlichen Steine von 1,47 Meter Durchmesser und 0,360 Meter Höhe, gegen dessen Mantelfläche ringsum eine Anzahl Holzstücke durch Gewicht- und Hebeldruck gepresst werden. Der Stein ist in Höhe der ersten Etage durch einen gusseisernen Kranz umgeben, welcher zur Bildung der Einsetzkasten und Aufnahme der Pressvorrichtungen dient. Unterhalb ist dieser Kranz durch vier gusseiserne Säulen gestützt und oberhalb mit einem zur Aufnahme des Halslagers dienenden Bügel versehen. Conische Räder vermitteln die Bewegungsübertragung von einer horizontalen Betriebswelle aus. Als Vortheile dieser Einrich-

1) Vergl. Twerdy's Bericht über Papierindustrie, daraus in Deutsche Industriezeit. 1874 p. 15.

tung giebt der Austeller die gleichmässige Vertheilung des Druckes der Pressen gegen den Stein und in Folge hiervon geringere Reibung sowie eine bequeme Bedienung der Maschine an. Der auf den Defibreur folgende Raffineur, welcher die gröberen Fasern noch ferner zerreiben soll, hat Steine von 1,82 Meter Durchmesser bei 0,450 Meter Höhe, und zeigt von der üblichen, der Einrichtung gewöhnlicher Mahlgänge entnommenen Anordnung keine wesentliche Abweichung. Der ausgestellte Sortirapparat nach dem eigenen System der Aussteller zeigt eine eigenthümliche, von der gewöhnlichen abweichende Anordnung. Er besteht aus drei mit Messingdraht überzogenen eisernen Cylindern von 0,600 Meter Durchmesser und 1,160 Meter Länge, welche ohne durchgehende Achsen vermittelst ihrer abgedrehten Kränze auf Führungsrollen gelagert sind, durch deren Rotation sie vermöge der Friction in Umdrehung versetzt werden. Der Stoff wird dem ersten Cylinder durch eine oberhalb seines Scheitels angebrachte Rinne in üblicher Weise zugeführt, eine im Innern des Cylinders schwebende andere Rinne dient zur Aufnahme des Durchgegangenen und führt dasselbe hinaus, um es oberhalb der beiden anderen neben einander liegenden Cylinder über deren Scheiteln ausfliessen zu lassen. Zu dem Behufe sind natürlich diese beiden Cylinder entsprechend tiefer gelegt, als der ersterwähnte.

Als Stoffpresse bedienen sich die Aussteller einer einfachen Papiermaschine mit gerader Form, und hatten eine solche ausgestellt. Dieselbe zeigt im Wesentlichen die Einrichtung einer gewöhnlichen, sehr einfachen Papiermaschine von 1,3 Meter nutzbarer Breite, mit zwei Saugkasten, einer ersten und zweiten Presse. Der Holzstoff wird hierdurch in Papier- oder Pappenformen gebracht, und, was für die Transportfähigkeit von Wichtigkeit ist, von einem grossen Theile des Wassers befreit. Anstatt einer solchen Maschine mit gerader Form wird zu demselben Zweck von Völter in den meisten Fällen die einfachere Dickinson'sche Maschine mit cylindrischer Form in Anwendung gebracht.

Für weite Transporte des Holzstoffes genügt indessen das Auspressen des Wassers auf solchen Stoffpressen nicht, und man wendet daher in solchen Fällen Trockenapparate an, welche den grössten Theil der in dem Stoffe enthaltenen Feuchtigkeit durch künstliche Wärme, meist durch Dampfheizung, austreiben. Die Firma Th. u. F. Bell hatte einen solchen Trockenapparat ausgestellt, welcher aus einem 1,500 Meter weiten, langsam rotirenden, horizontalen, eisernen Cylinder besteht, der durch eine in seinem Innern angebrachte Feuerung eine directe Erwärmung erfährt. 3 bis 5 solcher Cylinder sollen angewendet werden, indem die zu trocknende Masse in Pappenform um sie herumgeführt wird. Die Heizung durch directe Feuerung wenden die Aussteller an, um die Heizkraft des Brennmaterials besser auszunutzen, mit Rücksicht darauf, dass beim Holzstoffe zum Trocknen eine beträchtliche Wärmequantität aufzuwenden ist, indem derselbe durch die Stoffpresse nicht weiter entwässert werden darf, als bis zu 20 Proc. Trockengehalt, wenn er bei seiner nachherigen Weiterverarbeitung im Holländer sich ohne Schwierigkeit wieder auflösen soll.

Bei der vergrösserten Produktion der Papiermaschinen hat man darauf

bedacht sein müssen, auch die Leistungsfähigkeit der Knotenfangapparate entsprechend zu erhöhen. Dies ist nur zum Theil durch vergrösserte Schlitzplatten erreicht, man hat deshalb besondere Aufmerksamkeit den rotirenden Knotenfängern zugewandt, welche gegenüber den festen Plattenapparaten den Vortheil grösserer Wirksamkeit gewähren, indem die Schlitze sich während des Betriebs fortwährend leichter offen halten lassen. Zunächst hatte die Firma W. Steinmayer, früher Wandel u. Steinmayer in Reutlingen, einen rotirenden Knotenfänger ausgestellt, welcher im Wesentlichen dieselbe Construktion zeigt, wie der von derselben Firma in Paris ausgestellt gewesene, nur dass in Bezug der Betriebsmechanismen Aenderungen vorgenommen sind. Namentlich sind die Zahnräder durch zwei Kettengetriebe ersetzt, und die Schüttelwelle ist nicht mehr neben, sondern unterhalb des Stoffkastens angeordnet. Während bei dem Steinmayer'schen Knotenfänger der Stoff durch Zuführungsrinnen in das Innere der Siebtrommel geführt, und der gereinigte Zeug durch die Maschen hindurch nach aussen abgeführt wird, ist bei dem von Chr. Wandel in Reutlingen ausgestellten Knotenfänger der Masse der entgegengesetzte Weg vorgeschrieben, indem der Schlitzcylinder bis zu gewisser Tiefe in den Stoff taucht, in Folge des hydrostatischen Druckes der Zeug ins Innere des Cylinders tritt, von wo er durch die beiden in den Stirnenden vorhandenen Oeffnungen nach aussen fort und nach der Papiermaschine geführt wird, während die Knoten in dem äusseren Stoffkasten zurückbleiben. Die Offenhaltung der Schlitze geschieht bei beiden Apparaten durch ein Spritzrohr, ebenso wie bei beiden der Cylinder neben seiner Drehung noch eine Rüttelbewegung erhält. Ein in der englischen Abtheilung von J. Bertram u. Sons in Edinburg [1]) ausgestellter Apparat besteht anstatt aus einem Cylinder aus einem vierseitigen ganz in den Stoff eingetauchten Prisma, dessen Seitenflächen durch die bekannten geschlitzten Knotenfängerplatten gebildet sind. Diese Form ist gewählt worden, weil die Herstellung ebener Schlitzplatten von grosser Regelmässigkeit weniger Schwierigkeiten darbietet, als die von cylindrischen. Das Prisma ist an beiden Enden mit hohlen Zapfen versehen, die durch solide Lager unterstützt sind. Es dient der eine dieser Zapfen dem durch die Schlitze von aussen nach innen eingetretenen Zeuge zur Abführung nach der Papiermaschine, während der andere Zapfen mit einer Pumpe in Verbindung steht. Der Kolben dieser Pumpe befördert bei seinem Hingang durch Ansaugen den Eintritt des Zeuges ins Innere der Trommel, während er beim Rückgang den eingetretenen Stoff durch den jenseitigen Zapfen hinausdrückt. Bei dieser letzten Wirkung wird auch ein Theil des vorher eingetretenen Stoffes wieder durch die Schlitze der Platten zurückgedrückt, wodurch bei dem schnellen Gange der Pumpe (150 Hübe pro Minute), in vorzüglicher Art für eine stete Offenhaltung der Schlitze in den Trommelwandungen gesorgt ist.

Ein anscheinend ähnlich functionirender Apparat war von Watson

---

1) Vergl. Zeman's Notizen über Bertram's Knotenfänger, Dingl. Journ. CCXIII p. 293.

ausgestellt, ein Urtheil lässt sich aber nicht darüber abgeben, da der Apparat nicht in Thätigkeit war, und die innere Einrichtung sich nicht erkennen liess.

Eine Papiermaschine zur Anfertigung aller Sorten Papier von 1,666 Meter Breite, 12,5 Meter Sieblänge war von G. Sigl in Berlin ausgestellt. Eigenthümlich ist daran die Schüttelung, welche durch Frictionsscheiben bewirkt wird, und lässt der dazu dienende Apparat ebenso wie die Spannvorrichtung der Siebspannwalzen eine Stellung während des Ganges der Papiermaschine zu. Die Maschine hat zwei breite Knotenfangplatten und zwei Saugapparate, die Walzenständer der Nass- und Glattpresse sind auf einer Seite offen, und da die obere Walze etwa 0,10 Meter gehoben werden kann, so ist das Aus- und Einbringen der Walzen sowohl wie der Filze wesentlich erleichtert. Der Trockenapparat besteht aus vier Cylindern von 1,255 Meter Durchmesser, von denen zwei unterhalb liegende einen gemeinschaftlichen Trockenfilz haben, während die beiden oberhalb liegenden jeder für sich bewegt wird, und jeder seinen eigenen Trockenfilz hat. Da die Maschine für eine Papierfabrik in Schlema angefertigt worden war, so hatte sie nur einen einfachen Satinirapparat, aus drei Cylindern bestehend, und nächst dem verstellbaren Längenschneider einen aufrecht stehenden Doppelhaspel erhalten. Eine gleichfalls sehr schöne Papiermaschine war von der für diese Branche besonders renommirten Fabrik von Escher, Wyss u. Co. ausgestellt worden. Neben der vorzüglichen Ausführung heben wir nur die schöne Spannvorrichtung der Siebspannwalze hervor, übrigens darf die Construction der Maschinen dieser Firma im Allgemeinen als bekannt vorausgesetzt werden. Die berühmte Firma B. Donkin u. Co. hatte ein gangbares Modell einer Papiermaschine ausgestellt, welches wohl auch schon auf früheren Ausstellungen erschienen ist. Dasselbe zeigt zwischen den beiden Trockenwerken die Anordnung einer besonderen Feuchtsatinirpresse. Endlich war von W. Zuppinger die Zeichnung einer Papiermaschine mit Betrieb von unten ausgestellt. Neben drei Knotenfängern zeigt diese Maschine einen besonderen sogenannten Katzenfang (Durchgang des Stoffes von unten nach oben), 3 Saugapparate, 1 Kautsch- und 2 Nasspressen, hierauf zwei unterhalb und 1 oberhalb gelegenen Trockencylinder, 1 Feuchtsatinirpresse, darauf 2 unterhalb gelegene Trockencylinder mit dazwischen liegender zweiter Feuchtsatinirpresse, Satinirwerk, Langschneidemaschine und Haspel.

Besonderes Interesse boten die von Grahl u. Hoehl in Dresden sowie von F. Flinsch in Offenbach ausgestellten Maschinen zur Buntpapierfabrikation dar. Die Färbmaschine von Grahl u. Hoehl ist eine solche mit Färbung auf gerader Fläche, indem das von einer Rolle sich abwickelnde Papier, nachdem dasselbe von einem endlosen aus dem Farbtroge aufsteigenden Filztuche Farbe erhalten hat, mit einem horizontal geführten gleichfalls endlosen Tuche unter mehreren feststehenden und unter zwei rotirenden Bürsten hinweggeführt wird, welche Bürsten die Farbe möglichst gleichmässig verreiben. Die von denselben Fabrikanten ausgestellte, zum Glätten des Papiers dienende Steinglätte zeigt insoweit Eigenthümlichkeiten, als sie ganz freistehend construirt ist, und eine

Verbindung mit der Balkenlage, wie sie sonst bei derartigen Maschinen üblich zu sein pflegt, hier nicht vorhanden ist. Die zur Erzeugung eines matten Glanzes dienende Bürstmaschine zeigt die gewöhnliche Anordnung rotirender Bürstenwalzen. Solcher Walzen sind zwei vorhanden, gegen welche das zu satinirende Papier mit Hilfe eiserner Leitwalzen zu einem sechsfachen Anstriche angepresst wird. Die Bürstenwalzen erhalten eine schnelle Rotation, und ist der einen ausserdem eine langsame hin- und hergehende Bewegung ertheilt, um Längenstreifen in dem Papier nicht entstehen zu lassen. Die von F. Flinsch ausgestellte Färbmaschine ist nach dem Princip der Cylinderfärbung construirt, indem das durch eine Filzwalze mit Farbe versehene Papier über einen eisernen Cylinder geführt wird, welcher sich mit derselben Geschwindigkeit umdreht, mit welcher das Papier sich bewegt. Auf dieser cylindrischen Fläche geschieht die Verreibung der Farbe durch zwei feststehende quer über das Papier gestellte Bürsten und durch einen beweglichen Bürstenapparat. Letzterer trägt ebenfalls zwei gerade Bürsten, denen durch einen sinnreichen Mechanismus eine solche Bewegung ertheilt wird, dass alle Borsten gleiche kreisförmige Wege auf dem darunter fortgehenden Papiere beschreiben, so dass hierdurch alle Punkte des letzteren einer gleichmässigen Wirkung der verreibenden Bürsten ausgesetzt sind. Die Bürstmaschine desselben Ausstellers zeigt ebenfalls eine cylindrische Trommel, über welche das Papier geführt wird, und rings am Umfange eine Anzahl kleinerer, mit der Trommel parallel gelagerter Bürstwalzen, welchen ausser ihrer rotirenden Bewegung bei jeder Umdrehung ein Hin- und Hergang vermittelst der bekannten Anordnung schräg gestellter Führungsscheiben ertheilt wird. Zum Zerschneiden des gefärbten, getrockneten und gebürsteten Rollenpapiers in einzelne Bogen war von demselben Fabrikanten eine Querschneidmaschine ausgestellt. Dieselbe zeigt einen einfachen sehr schönen Mechanismus zur Vorbewegung des Papiers durch ein Reibungsschaltwerk, welche Bewegungseinrichtung eine sehr bequeme und leichte Regulirung der Bogenlänge zulässt. Sämmtliche Maschinen zeigten eine vortreffliche Ausführung. Von den sonst für die Papierfabrikation dienenden Gegenständen seien nur Metalltücher und Platten für Knotenfänger erwähnt, die von verschiedenen Ausstellern in vortrefflicher Ausführung exponirt waren. Ebenso verdient eine Collection Messer für Holländergrundwerke bemerkt zu werden, welche die Firma Gebr. Böker u. von der Nahmer in Remscheid ausgestellt hatte, und welche nicht bloss geradlinig, sondern auch nach der Form eines stumpfen Winkels und in Schraubengestalt ausgeführt waren. Auch in dem österreichischen officiellen Ausstellungsberichte über die Wiener Weltausstellung findet sich eine ausführliche Schilderung der Papierindustrie, namentlich der Maschinen für Holzzeugfabrikation von Em. Twerdy [1]).

Dendritische Flecken auf Papier hält G. H. Adrian [2]) für

1) Aus dem Offic. Ausstellungsberichte Wien 1874 in Deutsche Industriezeit. 1874 Nr. 2 p. 15; 3 p. 23; 6 p. 54; 7 p. 65.

2) G. H. Adrian, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 825.

Schwefelkupfer mit einem Kern von metallischem Kupfer oder Messing und schreibt ihre Entstehung der sogenannten Antichlor-Behandlung im Bleichprocesse zu. Eine wasserdichte Appretur liess sich Mills[1]) (für Mac Dorlan) in England patentiren. Es handelt sich hier insbesondere um die Darstellung eines zu Wandtapeten geeigneten, wasserdichten, starken Papiers. Der Appreturprocess beginnt mit dem Brei. Etwa 500 Pfd. Lumpenpapierbrei werden mit 40 Pfd. Bleichkalk vermengt und 2 bis 3 Stunden stehen gelassen. War der Brei vorher gebleicht worden, so muss er tüchtig ausgewaschen werden, um die in ihm zurückgebliebenen Theile von Bleichmitteln zn entfernen. Dem mit Bleichkalk versetzten Lumpenbrei werden 300 Pfd. Thonbrei zugesetzt, eine Stunde später 18 Pfd. harte Seife, nach einer weiteren Stunde 30 Pfd. Stärke, hierauf 5 Pfd. unterschwefligsaures Natron, 1 Pinte Wallrathöl, $^1/_2$ Pfd. Ultramarin und schliesslich 50 Pfd. Alaun. Der letztere Bestandtheil wird in Wasser gelöst und nach und nach dem wohl agitirten Breie zugesetzt. Die letztgenannten Materialien werden in durch eine Stunde oder mehr von einander getrennten Zeiträumen, in welchen der Brei unausgesetzt umgerührt wird, zugesetzt. Die weitere Verarbeitung des Breies ist die übliche. Das Neue des Verfahrens ist die Zugabe des Bleichkalkes für Appreturzwecke.

Um Paraffin zum Satiniren und Poliren resp. Glätten der Glanzpapiere anzuwenden, ist es, wie H. Vohl[2]) in Cöln (a. Rh.) bemerkt, zunächst nothwendig, dasselbe in einen höchst feinzertheilten Zustand überzuführen. Bei Weiss und allen hellen delicaten Farben wendet man folgendes Verfahren an: 24 Gewichtstheile Paraffin (leicht schmelzbares) werden geschmolzen und demselben 100 Gewichtstheile fein geschlemmtes und getrocknetes rein weisses China Clay (weisser Thon, Porcellanthon), nachdem derselbe vorher bis mindestens auf den Schmelzpunkt des Paraffins erhitzt wurde, zugesetzt. Das geschmolzene Paraffin wird von dem Thon, wenn derselbe hinreichend erwärmt war, vollständig aufgesaugt. Nach dem Erkalten wird die Masse pulverisirt und mit kaltem Wasser auf der Farbmühle gemahlen. Von dieser halbflüssigen breiigen Masse wird der betreffenden zubereiteten Farbe 4 bis 6 Proc. zugesetzt. Das getrocknete Papier oder die Tapete wird nun wie gewöhnlich behandelt. Auch die trockenste und matteste Erdfarbe nimmt bei diesem Verfahren einen schönen Glanz an. Bei dunkeln Farbentönen kann man zur Mischung mit dem Paraffin auch starkgefärbten Thon anwenden. Auch bei der Glanzpappefabrikation ist ein Zusatz dieser Paraffincomposition zum Zeug sehr vortheilhaft. Die Pappe wird dadurch sehr glatt und polirfähig und widersteht ausserdem besser dem Einfluss der Feuchtigkeit. H. E. Wagner[3]) liess sich (in England) ein Patent auf die Herstellung von Tracirpapier ertheilen. Das Papier wird durch Eintauchen in Benzin transparent gemacht und sodann, bevor das Benzin sich verflüchtigt, in eine Siccativlösung getaucht. Ein vom

1) Mills, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 132.
2) H. Vohl, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 285.
3) H. E. Wagner, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1031.

Patentinhaber für diesen Zweck besonders gut befundenes Siccativ wird folgendermaassen bereitet: 1 Pfd. Bleispäne und 5 Pfd. Zinkoxyd werden zusammen mit 1/2 Pfd. erhärteten Venetianischem Terpentin in 20 Pfd. ganz gereinigtem Leinfirniss etwa 8 Stunden gekocht und nachher zum Abkühlen und Absetzen für einige Tage bei Seite gestellt. Die angesammelte klare Schicht wird abgegossen und derselben 5 Pfd. reiner weisser Westindischer Copallack und 1/2 bis 1 Pfund in Weingeist oder Aether gelöstes Sandarach-Harz zugesetzt.

M. Faudel[1]) stellte Versuche an über die Darstellung von Chromgelb und Chromorange zum Färben von Papierstoff, namentlich um den Grund des häufig auftretenden Farbenwechsels dieser Chromfarben zu ermitteln, und Farben darzustellen, welche diesen Uebelstand nicht zeigen. Zunächst ergab sich, dass Chrom-Schwefelgelb, auch noch so sorgfältig und nach den verschiedensten Methoden bereitet, sich kaum 24 Stunden lang hielt, manchmal schon wenige Minuten nach dem Entstehen seine Nüance in eine weit dunklere umänderte. Diese Umänderung beruht auf einer molecularen Umwandlung, auf einer Entziehung von Wasser, nicht auf einer Entziehung von Sauerstoff, etwa durch Reduktion von Chromsäure. Im Grossen, wo man die Farbe wohl meist erst im Holländer bereitet, kann der vorhandene grosse Ueberfluss von Wasser die Aenderung der Farbe, welche in diesem Falle ja auch sofort von der Faser gebunden wird, manchmal verhüten; will man aber ganz sicher gehen, so arbeite man nach einer Vorschrift von Gentele[2]), der einzigen, welche Faudel brauchbar fand. Man löse 10 Gewichtstheile Bleizucker in etwa 10 Theilen heissem Wasser und verdünne, wenn gelöst, mit weiteren 10 Theilen kaltem Wasser. Eben so löse man 2 Theile doppelt-chromsaures Kali in 10 Theilen heissem Wasser, füge 1 bis 2 Theile concentrirte englische Schwefelsäure von 66° B. hinzu und verdünne gleichfalls mit 10 Theilen kaltem Wasser. Sind beide Lösungen erkaltet (und das Erkalten ist Hauptbedingung), so giesse man unter fleissigem Umrühren die zweite in die erste. Es bildet sich dabei ein hellgelber Niederschlag von prächtiger Farbe, welcher nur durch Anwendung von Wasser entziehenden Substanzen, wie Chlorcalcium oder Chlorzink, den Ton wechselt. Selbst nicht zu starkes Erwärmen verändert die Farbe nicht mehr, und beim Erkalten geht eine etwa eingetretene Veränderung wieder zurück. Die bei diesem Process bleibende freie Säure ist durchaus nicht von schädlichem Einfluss auf die Fabrikation des Papiers und kann überdies von der am Boden des Gefässes lagernden Farbe durch einen Heber abgezogen und durch frisches Wasser ersetzt werden. Einen Zusatz von Chlorkalklösung zur fertigen Farbe, wie C. F. Dahlheim ihn vorschlägt, hält Faudel nicht für rathsam, da er einerseits gänzlich unnöthig ist, weil eine Reduktion der Chromsäure, welche dadurch ver-

---

1) M. Faudel, Centralbl. für Papierfabrikation 1874 p. 86; Dingl. Journ. CCXIV p. 499; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1233; Chem. Centralbl. 1874 p. 711.

2) Vergl. Gentele, Lehrbuch der Farbenfabrikation, Braunschweig 1860 p. 188.

hindert werden soll, nicht stattfindet, aber sehr leicht Das, was vermieden werden soll, hervorgebracht werden kann, nämlich dass er die Nüance missfarbig macht.

Eben so haltbar und leicht zu verwenden, wie das eben beschriebene Hellgelb, ist ein Gelb mit einem bedeutenden Stich ins Orange. Diese Farbe wurde nach einem empirischen Recept dargestellt und war so schwankend, dass selbst die einzelnen Risse in der Farbe bedeutende Unterschiede zeigten. Schliesslich offenbarte sich der Alaun, sowie die wechselnde Temperatur, bei welcher gearbeitet wurde, als die Ursache dieses schwankenden Verhaltens. Ein Chromgelb mit starkem Stich ins Orange, welches vollkommen widerstandsfähig gegen Alaun, Säure und Hitze ist, stellt man sich leicht dar, indem man 10 Theile Bleizucker in 10 Theilen heissem Wasser und eben so in einem zweiten Gefäss 3,8 Theile doppelt-chromsaures Kali in 10 Theilen heissem Wasser auflöst, dieser zweiten Lösung vorsichtig 3,6 Theile krystallisirte Soda zufügt, wenn Alles sich gelöst hat, unter Umrühren die zweite Lösung in die erste giesst und das Ganze noch $^1/_2$ Stunde lang durchkochen lässt. Die beiden eben beschriebenen Farben zeichnen sich durch grosse Beständigkeit aus, und es liessen sich, wenn man sie beide nach verschiedenen Verhältnissen mischte, wohl noch ganz hübsche Zwischenstufen in der Nüancirung auffinden. Will man aber noch tiefer orange färben, so kommt man mit dem Umstande in Conflict, dass der zum Leimen des Papiers nöthige Alaun sich geradezu feindlich gegenüber den Orange-Chromfarben verhält. Bekanntlich bestehen dieselben aus wechselnden Mischungen von neutralem und basischem chromsauren Bleioxyd; die Säure des Alauns bemächtigt sich nun des überschüssigen Bleioxyds des basischen Salzes und verwandelt dasselbe ganz oder zum Theil in schwefelsaures und in neutrales chromsaures Bleioxyd, deren Mischung naturgemäss weit heller ist als die von wirklich basischem und neutralem Chromsäuresalz. Diesem Uebelstande bei der Anwendung von Chromorange abzuhelfen, ohne jedoch der Leimfestigkeit des Papiers zu schaden, wäre, falls er sich im Grossen bewährte, ein Vorschlag von T. Erfurt recht wohl im Stande, der beim Färben mit Chromorange Zinnsalz statt des üblichen Alauns angewendet wissen will. Zinnsalz oder Zinnchlorür ist wenigstens ohne jeglichen Einfluss auf die Nüance der Farbe, und wenn es auch weit theurer ist, als Alaun, so braucht man dafür, seines geringeren Aequivalents wegen, nur etwa $^2/_3$ des Gewichtes der nöthigen schwefelsauren Thonerde.

Weniger empfehlenswerth erscheint aber die Methode der Darstellung von Chromorange und Chromroth mittelst Bleizucker und Bleiglätte, wie Erfurt sie angiebt. Die Bleiglätte löst sich nämlich nur recht langsam und schwierig in der Bleizuckerlösung, und man ist nie recht sicher, wann und ob eine vollständige Lösung stattgefunden hat. Macht man aber die Bleizuckerlösung mit Natronlauge basisch und fällt dann heiss mit neutralem chromsauren Kali, so erhält man auf schnelle und sichere Weise feurige und gut deckende Farben. Ein schönes Orange lässt sich damit erzielen, wenn man 10 Theile Bleizucker in 5 Theilen Wasser heiss löst und 13,5 Theile Natron von 11° B. oder 6 Proc. Natrongehalt, sowie hinterher eine Lösung

von 2,3 Theilen doppeltchromsaurem Kali in 2 Theilen heissem Wasser und 8 Theilen Lauge zusetzt und gut durchkocht.

Ein noch tieferes Orange erhält man durch Zusammengiessen und Kochen der Lösungen von 1) 10 Theilen Bleizucker, 5 Theilen Wasser und 18 Theilen Lauge und von 2) 1,9 Theilen doppelt-chromsaurem Kali, 1,5 Theilen Wasser und 6,6 Theilen Lauge. Ein prachtvolles Roth schliesslich resultirt aus 1) 10 Theilen Bleizucker, 5 Theilen Wasser und 24 Theilen Lauge und 2) 2,3 Theilen doppelt-chromsaurem Kali, 2 Theilen Wasser und 8 Theilen Lauge. Hierbei ist immer Lauge von 11° B. gemeint. Statt der Natronlauge kann man behufs der Verwandlung des doppelt-chromsauren Kalis in neutrales auch ungefähr dessen gleiches Gewicht von krystallisirter Soda vorsichtig der heissen rothen Lösung des Chromsalzes zusetzen, welche dann unter heftigem Aufbrausen durch die entweichende Kohlensäure ihre Farbe in eine gelbe umwandelt. Bei allen diesen Farben lässt sich statt des Bleizuckers oder essigsauren Bleioxyds das salpetersaure Bleioxyd anwenden.

Wurstdärme aus Pergamentpapier. Eugen Dietrich[1]) (Besitzer der Helftenberger Papierfabrik bei Dresden) — derselbe lieferte bereits während des französischen Krieges den grössten Theil der künstlichen Därme für die Erbswürste und liefert auch jetzt derartige Därme für die Erbswürste, welche jetzt in England für die gegen die Aschantis kämpfenden Truppen massenweise fabricirt werden — stellt neuerdings die Därme aus Pergamentpapier endlos mittelst einer Maschine her. Die von Dampf getriebene Maschine arbeitet seit Anfang Januar ununterbrochen; sie wird von 3 Personen bedient und liefert täglich 6 — 9000 Meter Därme ohne Ende, die in Strängen von 100′ zum Versandt kommen und grösstentheils nach Südamerika gehen. Das Pergamentpapier wird in endlosen Rollen auf Holzhülsen aufgerollt, auf der Papierdrehbank in Scheiben, resp. breitere oder schmälere Streifen geschnitten, in die Maschine gebracht, hier genässt, gefalzt, geklebt, getrocknet und nach jedem beliebigen Längenmaass mittelst Zählapparat abgemessen. Früher wurden diese Pergamentpapierstreifen durch verschiedene Klebstoffe zu Hülsen geschlossen; Dietrich versuchte 1) Eiweiss, welches durch Dampf coagulirt wurde, 2) Eiweiss mit Kalk, 3) Quark in Ammoniak gelöst und dann Alaunlösung, 4) Quark in Ammoniak gelöst und gebrannte Magnesia, 5) Tischlerleim mit doppeltchromsaurem Ammoniak, 6) Pergamentpapier in Salpetersäure gelöst. Alle diese Klebmittel genügten den Ansprüchen, die man an die Därme bei der Erbswurstfabrikation stellte; sie genügen aber nicht für die gewöhnliche Wurstfabrikation, wenigstens nicht für Kochwurst, da die Naht der angeführten Klebmittel das Kochen nicht aushält. Dietrich[2]) wendet jetzt ein neues Klebmittel (wohl eine Lösung von Cellulose in Kupferoxyd-Ammoniak? d. Red.) an, welches alle früheren übertrifft. Die Naht ist so fest, dass eher das Papier als die Naht reisst. Eine neue Anwen-

1) Jahresbericht 1865 p. 675; 1873 p. 751.

2) E. Dietrich, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 54. (Vergl. ferner Polyt. Notizbl. 1874 Nr. 15; Dingl. Journ. CCXIV p. 259; Polyt. Centralbl. 1875 p. 1119.)

dung dieser Därme ist die zur Verpackung der Wichse; da die Holzschachteln der theuern Handarbeit wegen immer theurer werden, so spritzt man jetzt die Wichse ähnlich wie die Wurst in Pergamenthülsen und verkauft sie als Wichswürstchen. Man könnte mit der Pomade ganz ebenso verfahren.

R. Böttger[1]) macht darauf aufmerksam, dass eine Lösung von Cellulose in Kupferoxyd-Ammoniak zum Leimen des Papiers, das dann durch Schwefelsäure in Pergamentpapier übergeführt wird, angewendet werden könne.

Literatur.

1) C. Hofmann, Praktisches Handbuch der Papierfabrikation. Mit 230 Holzschnitten und 5 lithographirten Tafeln. Berlin 1875. Julius Springer.

2) E. Twerdy, Die Papierfabrikation auf der Wiener Weltausstellung des Jahres 1874 (aus dem Officiellen Ausstellungsberichte). Wien 1874.

3) Rud. Weber, Die Papierindustrie (aus dem Amtl. deutschen Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873 Bd. I. p. 757), Braunschweig 1874.

1) R. Böttger, Jahresbericht des physik. Vereins zu Frankfurt 1872/73 p. 14; Dingl. Journ. CCXIII p. 361.

VII. Gruppe.

Gerberei, Leimfabrikation, Firniss und Kitt, Kautschuk und Guttapertja, Holzconservation.

Gerberei.

E. Schmidt[1]) veröffentlichte eine Methode der Bestimmung der Gerbsäure. Dieselbe besteht in der Ausfüllung der Gerbsäure durch Bleizuckerlösung und Absorption durch Thierkohle. J. Macagno[2]) bestimmt die Gerbsäure mittelst Quecksilbernitrat. M. Prudhomme[3]) bringt über den nämlichen Gegenstand folgende Mittheilungen: Versetzt man eine Lösung, welche Gerbsäure und einen Anilinfarbstoff (am besten Anilingrün), enthält, mit Chlorkalklösung, so wird zuerst die Gerbsäure zerstört, und die Flüssigkeit behält eine grüne Farbe, so lange sie noch unzersetzte Gerbsäure enthält. Die fremden Bestandtheile der käuflichen Gerbsäure verhalten sich ganz ähnlich und verbrauchen, wie Verf. sich durch Analysen der verschiedenartigsten Gerbstoffe überzeugte, fast dieselbe Menge Chlorkalk, wie Gerbsäure; reine Gerbsäure und käufliche Säuren erfordern folglich zur Oxydation dieselbe Menge Chlor. Auf diese Beobachtung gestützt, hat nun Verf. eine Methode zur volumetrischen Bestimmung der Gerbsäure gegründet. Einerseits bestimmt er den Totalverbrauch an auf reine Gerbsäure titriter Chlorkalklösung, und andererseits fällt er eine Lösung von Methylgrün von bekanntem Gehalte mit der zu untersuchenden Gerbsäure, filtrirt die Verbindung von Gerbsäure und Methylgrün ab und bestimmt die Chlorkalkmenge, welche die filtrirte Flüssigkeit erfordert. Da die fremden

1) E. Schmidt, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 6 p. 257; Chemic. News 1874 XXX Nr. 763 p. 20; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 362; Chem. Centralbl. 1874 p. 315.

2) J. Macagno, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 360; Chem. Centralbl. 1874 p. 315.

3) M. Prudhomme, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 4 p. 169; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 263; Chem. Centralbl. 1874 p. 315.

Bestandtheile der Gerbsäure nicht durch Methylgrün niedergeschlagen werden, und, wie oben angeführt, die Gerbsäure und Verunreinigungen dieselbe Chlorkalkmenge verbrauchen, so repräsentirt die Differenz der beiden Zahlen den Gehalt der zu untersuchenden Gerbsäure in reiner Säure.

A. Terreil[1]) ersann einen Apparat zur Bestimmung des Tannins in verschiedenen Materialien der Gerberei. Dieses Verfahren, welches auch von Leuten, die in der analytischen Chemie nur geringe Uebung haben, leicht auszuführen ist, beruht auf der Absorption des Sauerstoffes durch Gerbsäure bei Gegenwart alkalischer Flüssigkeiten[2]). Der Apparat besteht in einer 2 Centim. weiten Glasröhre, welche ungefähr 130 Kubikcentim. Inhalt hat und in halbe Kubikcentim. getheilt ist. Sie kann am oberen Ende mittelst eines Stöpsels verschlossen werden. Das untere Ende ist verjüngt und mit einem Glashahne versehen; zwischen diesem Hahne und dem Nullpunkte der Graduirung befindet sich ein Raum von 20 Kubikcentim., in welchen man die alkalische Flüssigkeit bringt; wenn nöthig, kann man dem Apparate auch grössere Dimensionen geben. Die alkalische Flüssigkeit, deren sich Verf. bedient, ist Kalilauge, welche $^1/_3$ ihres Gewichtes Kalihydrat enthält. Verf. hat bestimmt, dass 0,100 Grm. Tannin 20 Kubikcentim. Sauerstoff absorbiren. Auf Grund dieser Beobachtung wird behufs einer Probe folgendermaassen verfahren. Die Gerbsubstanz wird so fein als möglich gepulvert und 0,1—02 Grm. davon in ein ungeleimtes Papier gewickelt. Andererseits füllt man die Röhre bis zum Nullpunkte mit der erwähnten Kalilösung an, indem man das untere ausgezogene Ende in die Kalilauge taucht und diese durch Saugen am oberen Ende aufzieht; man neigt dann die Röhre, lässt das Papier mit der Substanz hinabgleiten, schliesst rasch, schüttelt und notirt Druck und Temperatur. Die Flüssigkeit wird bald braun. Man wiederholt von Zeit zu Zeit das Schütteln, taucht das ausgezogene Ende in Wasser und öffnet den Hahn vorsichtig; nachdem Wasser aufgestiegen und die gefärbte Flüssigkeit durch das ausgezogene Ende herabzufliessen beginnt, schliesst man den Hahn wieder. Dies wiederholt man öfter, und nach Verlauf von 24 Stunden ist die Operation beendigt; man taucht dann den ganzen Apparat in Wasser, öffnet den Hahn unter Wasser, schliesst ihn, nachdem der innere Druck sich mit dem äussern ausgeglichen hat, wieder und liest an der Skala die Menge des absorbirten Sauerstoffs ab, wobei man abermals Druck und Temperatur berücksichtigt. Aus den so erhaltenen Angaben ist es leicht, die Menge Gerbsäure zu berechnen, welche in der Substanz enthalten ist. Ist die Substanz flüssig oder aufgelöst, so wägt man sie in einem kleinen Röhrchen, welches man in den Apparat bringt, indem man es an der Wand der geneigten Glasröhre hinabgleiten lässt. In

---

1) A. Terreil, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 6 p. 261; Compt. rend. LXXVIII p. 690; Chemic. News 1874 XXX Nr. 763 p. 20; American Chemist 1874 IV Nr. 12 p. 454; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 362; Dingl. Journ. CCXII p. 259; Polyt. Centralbl. 1874 p. 541; Chem. Centralbl. 1874 p 267; Archiv der Pharm. 1874 II p. 177.

2) Wie bekanntist dies Mittenzwey's Methode Jahresbericht 1864 p. 598; 1865 p. 679.

diesem Falle muss man jedoch die Volumvermehrung durch das Röhrchen notiren. Obwohl die gerbstoffhaltigen Pflanzensubstanzen, welche in der Gerberei verwendet werden, ausser der Gerbsäure wohl auch noch andere Sauerstoff absorbirende Substanzen enthalten, so hält Verf. diese Methode für die Zwecke der Praxis doch noch hinreichend genau.

Muntz und Ramspacher[1]) haben (ohne sich vorher in der einschlägigen Literatur umzusehen) eine Methode der Tanninbestimmung veröffentlicht, welche auf die Fähigkeit der Haut, Tannin aufzunehmen, zurückkommt. Dieses Verfahren sei bei allen Gerbematerialien anwendbar. Die Verf. haben es, um es für die Praxis geeignet zu machen, vereinfacht, indem sie das Abdampfen zur Trockne durch eine Bestimmung der Dichtigkeiten der beiden Flüssigkeiten mittelst geeigneter Dichtigkeitsmesser (wie schon Gauhe[2]) (1864) in Vorschlag gebracht. d. Red.) ersetzten, und gedenken bald Näheres hierüber mitzutheilen.

C. Estcourt[3]) bestimmte die Menge der Gerbsäure im Thee nach der von C. Neubauer[4]) modificirten Methode von Löwenthal. A. H. Allen[5]) gab sich mit derselben Frage ab und bestimmte theils mit Bleiacetat, theils mit Gallerte. In schwarzem Thee fand er

	mit Gallerte	*mit Bleiacetat*
höchsten Gehalt . . .	12 Proc.	11,6 Proc.
niedrigsten Gehalt. . .	9,5 „	8,5 „
Mittel von 8 Proben . .	10,97 „	— „
„ „ 12 „ . .	— „	10,0 „

Mac Murtrie[6]) empfiehlt nordamerikanische Hölzer von Eiche etc. anstatt der Rinde zum Gerben anzuwenden. Das Eichenholz enthielt 0,12—0,3 Proc., das Holz der *Maclura aurantiaca* 0,3—5,8 Proc., das Holz der Mesquite (*Algarobia glandulosa*) 0,5—6,2 Proc. Gerbstoff.

H. R. Procter[7]) giebt eine Reaktion für Gerbsäure an. Vermischt man Lösungen von Gerbsäure und von arsensauren Alkalien, so wird Sauerstoff absorbirt und die Flüssigkeit wird intensiv grün. Durch Säuren wird diese Farbe rothviolett, durch oxydirende Agentien braun.

Eine neue Behandlungsart der Häute für die Umwandlung in Leder liess sich C. de Sainte-Marie[8]) patentiren.

---

1) Muntz und Ramspacher, Compt. rend. LXXIX p. 380; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 6 et 7 p. 241; Chemic. News 1874 XXX Nr. 775 p. 166; 787 p. 295; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1540; Dingl. Journ. CCXIV p. 74; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1373.

2) Vergl. Hammer's Methode der Gerbstoffbestimmung, Jahresbericht 1860 p. 529 und Fr. Gauhe's Besprechung derselben, Jahresbericht 1864 p. 597.

3) C. Estcourt, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 745 p. 109; XXX Nr. 767 p. 63; American Chemist 1874 IV Nr. 12 p. 475.

4) Jahresbericht 1871 p. 837.

5) A. H. Allen, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 753 p. 189.

6) Mac Murtrie, Gerberzeit. 1874 p. 140; Dingl. Journ. CCXIII p. 537.

7) H. R. Procter, Chemic. News 1874 XXIX p. 161; XXX Nr. 766 p. 50; 768 p. 78; Dingl. Journ. CCXII p. 354; Chem. Centralbl. 1874 p. 346.

8) C. de Sainte-Marie, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1030; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1373.

Nach diesem Verfahren badet man die Häute, nachdem sie mit Aetzalkalien von Fleisch und Haar befreit worden sind, in einer wässerigen Lösung von schwefelsaurem Ammoniak oder von schwefelsaurem Ammoniak und Glaubersalz. Im ersteren Falle werden 6 bis 11 Pfd. Ammoniaksulfat auf 800 bis 1000 Quart Wasser genommen; im letzteren Falle 11 Pfd. Ammoniaksalz mit 22 Pfd. Glaubersalz auf 800 bis 1000 Quart Wasser. Es soll diese vorläufige Behandlung die zum Gerben erforderliche Zeit bedeutend abkürzen und sodann im ersteren Falle ein weiches, dehnbares Material liefern, im letzteren die Häute für die Annahme von Farbstoffen besser geeignet machen.

H. H. Murdoch[1]) (in London) liess sich (für B. Picard in Paris) ein Verfahren des Gerbens der Häute (in England) patentiren, welches darin besteht, dass man die Gerbematerialien mit siedendem Wasser extrahirt, den Auszug concentrirt und diesen mit den Häuten in Berührung bringt.

W. Eitner[2]) (in Prag) bespricht die Enthaarungs- und Aeschermittel in der Gerberei und besonders das Schwefelnatrium. Obschon Enthaaren und Aeschern zwei verschiedene Dinge sind, werden sie doch von vielen Praktikern identificirt, wohl nur darum, weil alle Aeschermittel enthaarend wirken, wogegen das Umgekehrte nicht stattfindet, da es Enthaarungsmittel giebt, welche nicht die mindeste Aescherwirkung hervorbringen. Der Bau der Haut und die Lagerung der Haare in derselben machen einen gewissen Substanzverlust zur Lockerung der letzteren in allen Fällen zur nothwendigen Bedingung, und es ist immer derjenige Weg der Enthaarung als der vortheilhafteste anzusehen, wo dieser Verlust am geringsten hervortritt. Als solcher erscheint bis jetzt das Schwitzen, welches bekanntlich ein etwas geregelter Fäulnissprocess der Haut ist, wodurch das Medium, welches die Haare in derselben erhält, gelöst, besser gesagt, theilweise zerstört wird. So gefährlich die Procedur des Schwitzens auch ist, so ist sie doch unter den bis jetzt bekannten Enthaarungsmethoden eine der besseren, und zwar darum, weil der Fäulnissprocess von der Aussenseite der Haut, wo er die Bedingungen zu seiner Entstehung, Luft, Feuchtigkeit und Wärme, findet, nach dem Innern derselben fortschreitet. Ist durch eine partielle Fäulniss die Auflockerung derjenigen Hautpartien, in welchen die Haare stecken, so weit gediehen, dass diese daraus entfernt werden können, und wird in diesem Moment durch geeignete Mittel (Entziehung der nöthigen Wärme) das Fortschreiten des Zersetzungsprocesses gehemmt, so hat demnach nur ein Verlust an Stoff aus einer sehr kleinen Partie der Haut stattgefunden, während das Innere, der Kern, noch im vollkommen unveränderten Zustande erhalten ist. Dies ist aber das Wichtigste für alle jene Ledersorten, von welchen Festigkeit, Dichte, Haltbarkeit und Gewicht verlangt wird. Die neue Enthaarungsmethode mit Kohle[3]) ist auch nichts Anderes als ein Schwitzen, allerdings

---

1) H. H. Murdoch, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1030.

2) W. Eitner, Deutsche Gerberzeitung 1873 Nr. 21—24; Polyt. Centralbl. 1874 p. 655.

3) Jahresbericht 1873 p. 858.

ein geruchloses; die Kohle absorbirt nämlich die sich bildenden übelriechenden Gase, aber die Fäulniss wird dadurch nicht verhindert, sondern schreitet ebenso wie beim gewöhnlichen Schwitzverfahren fort; der Verf. sah dies an einer mit Kohle geschwitzten Haut bei einer mikroskopischen Untersuchung ganz deutlich.

Bei allen anderen Enthaarungsmethoden wird die Lockerung der Haare, also die Erweichung der Haarzwiebel, auf ganz anderem Wege bewerkstelligt, als beim Schwitzen. Die Einwirkung der zum Enthaaren angewendeten chemischen Agentien, seien es nun Säuren, Alkalien oder Sulfobasen (Schwefelverbindungen der Alkalien), erfolgt nie, wie die Fäulniss beim Schwitzen, von der Narbenseite, sondern immer von der Aasseite aus, wobei natürlich die ganze Haut bis zum Sitze der Haarwurzel durchdrungen werden muss. Die Ursache dieser Thatsache liegt nicht sowohl in der schützenden Decke, welche die Narbenseite durch die Haare und Epidermis erhält, als vielmehr darin, dass der Narben aus einem viel feineren Fasergewebe gebildet ist, als der Kern, in welchem Gewebe die gegen chemische Agentien beständige elastische Faser vorwaltet, der Gehalt an leicht löslichen Eiweissstoffen aber gering ist.

Die in der Gerberei am meisten angewendete Enthaarungsmethode ist das Kalken, welches entweder durch Einlegen der Häute und Felle in Kalkmilch oder in der Form des Aescheköders ausgeführt wird. Ueber die Wirkung des Aetzkalkes und Aetzbaryts auf die Substanz der Haut hat Rollet[1]) in seinen Beiträgen zur Theorie der Gerberei werthvolle Mittheilungen gemacht. Er fand, dass in Kalkwasser nicht nur die Haarwurzeln gelockert werden, sondern dass auch noch die zwischen den Hautfasern liegende und diese einhüllende eiweissartige Substanz aufgelockert wird. Der Verf. fand dies bei seinen mikroskopischen Untersuchungen von gekalkten Blössen vollständig bestätigt. Charakteristisch ist es bei mit Kalk oder Baryt geäscherten Häuten, dass die Fasern nicht gleichmässig, sondern stellenweise mehr oder weniger afficirt werden, so zwar, dass sie im Querschnitt nicht mehr in ihrer vollen runden Form, sondern ausgezackt und oft bis ins Innerste ausgefressen erscheinen, und dies um so mehr, je mehr die Haut gekalkt war. Dieser Umstand ist für die Praxis von grosser Wichtigkeit und muss bei Vergleichen mit anderen Aeschermitteln besonders festgehalten werden. Sind die Fasern eines Gewebes rauh ausgefranzt und ungleich, so wird gewiss die Feinheit, der Griff, aber auch die Festigkeit des Gewebes viele Mängel zeigen. Da das Leder nichts Anderes als ein Gewebe ist, so hängen auch seine Geschmeidigkeit, sein Griff und seine Festigkeit in erster Instanz von dem Zustande der Elemente, aus welchen es zusammengesetzt ist, ab, und es ist ein besonderes Augenmerk auf die Erhaltung der Fasern in ihrer natürlichen, runden, glatten Form zu richten. Es ergiebt sich also, dass der Kalk ein ungünstiges Mittel für den eben angeführten Zweck ist, und dass er nie dort angewendet werden darf, wo ein festes, dichtes, gewichtiges Leder erzielt werden soll.

---

1) Jahresbericht 1858 p. 516.

Nicht von allen Ledersorten wird grosse Dichte und Zähigkeit verlangt. Es giebt viele, an denen Weichheit, Geschmeidigkeit und Zügigkeit Haupteigenschaften sind, welche sich in der Fabrikation nur dadurch erreichen lassen, dass eben ein Theil des Kittes, welcher die Hautfasern zur compacten Masse vereinigt, entfernt wird. Die Fasern selbst sollen dabei nicht angegriffen, sondern in der Art verändert werden, dass sowohl die Festigkeit, als auch die Geschmeidigkeit des Leders dadurch nicht beeinträchtigt wird. Die absichtliche Entfernung eines Theiles der Hautsubstanz zur Erreichung eines gewissen Geschmeidigkeitsgrades wird im richtigen Sinne mit „Aeschern" bezeichnet, welche Operation sich dem Gesagten zufolge ganz strenge von der des Enthaarens unterscheidet. Bei der Fabrikation vieler Ledersorten wird nebst Enthaarung auch Aeschern verlangt, und da beides durch Anwendung desselben Mittels, speciell des Kalkes, erlangt werden kann, so fragt es sich, ob der Kalk, nachdem er als Enthaarungsmittel allein absolut zu verwerfen, doch als Aeschermittel durchweg anempfohlen werden kann. Der Umstand, dass die Hautfasern vom Kalk, selbst bei milder Aescherung, angegriffen und stellenweise zerfressen werden, kann unmöglich als dem Leder zuträglich erscheinen; dieser Uebelstand richtet, wenn er durch verschiedene Umstände begünstigt wird, sehr grossen Schaden an, und namentlich sind ganz frisch gestellte Kalkäscher als besonders nachtheilig wirkend anzusehen. Ein weiterer Uebelstand, welchen die Anwendung des Kalkäschers bedingt, ist, dass der in der Haut suspendirte Kalk sich mit der Kohlensäure der Luft zu kohlensaurem Kalk verbindet, der in der Haut verbleibt und zu seiner theilweisen Entfernung vieler Operationen, wie des Beizens, Streichens und Glättens, bedarf, welche nicht nur Kosten verursachen, sondern auch die Möglichkeit zur Beschädigung der Haut durch ungeschickte Arbeiter darbieten.

Als erste Verbesserung des Kalkäschers verdient der Zusatz von Soda angeführt zu werden, wodurch ein Theil des Aetzkalkes als kohlensaurer Kalk gefällt, dafür aber Aetznatronlauge gebildet wird, welche nicht nur viel schneller das Lassen der Haare, sondern auch das eigentliche Aeschern bewirkt, nebstdem aber stets ein viel geschmeidigeres Leder liefert, als der Kalkäscher. Ein weiterer Fortschritt, und zwar speciell für die Enthaarung, war die Anwendung des sogenannten Rusma's (Mischung aus Schwefelarsenik und Kalklösche), des B ö t t g e r'schen Enthaarungsmittels (Calciumsulfhydrat) und des Grünkalkes. In allen diesen Mitteln ist Calciumsulfhydrat der wirksame Stoff. Mit einer derartigen Enthaarungsmethode ist dem Gerber jedoch nicht immer gedient, da demselben die Haare, welche hierbei völlig zerstört werden, nicht immer als ganz werthlos erscheinen, und auch die Entfernung des Grundhaares, der Haarwurzeln und Epidermis, welche hier stehen bleiben, eine umständliche Procedur ist, wogegen aber bei eingehaltener Vorsicht alle für die nachherige Gerbung nothwendigen Hautbestandtheile in eminenter Weise geschont werden. Praktischer erwies es sich, wenn mit diesen Substanzen die Häute oder Felle, deren Haare geschont werden sollen, auf der Aasseite ausgeschwödet werden, wodurch sie in kurzer Zeit in den Zustand übergehen, in welchem sie die Haare lassen, ohne dass letztere zerstört, ohne dass werthvolle Hautbestandtheile aus der Haut entfernt werden.

Nicht nur für die Enthaarung allein, sondern besser noch für Enthaaren und Aeschern wurde diese Schwefelkalkverbindung auf den Vorschlag Lindner's angewendet, und zwar in der Weise, das man aus Gaskalk oder Böttger'schem Präparat einen wässerigen Auszug machte, wodurch ein grosser Theil der unwirksamen Bestandtheile, welche den Aescher verunreinigen und der Haut selbst nicht zuträglich sind, abgesetzt werden. Die Häute werden in eine ganz klare Lösung eingebracht, wodurch alle Unannehmlichkeiten, welche durch Bodensatz oder überhaupt durch ungelöste Theile, die sich an die Häute anlegen, wie bei Kalkäschern, vermieden werden; auch hat man es in der Hand, die Stärke dieser Aescher mittelst einer Baumé'schen Wage reguliren zu können. Den mit Anwendung von Schwefelcalcium erzeugten Ledern wird von bewährten Fachmännern eine grössere Güte, im Vergleich mit den gekalkten, nachgerühmt.

Der Verwendung des Schwefelcalciums stellten sich jedoch Hindernisse entgegen, weshalb sie nur in sehr beschränktem Maasse stattfindet. Bei der kaustischen Wirkung der Schwefelalkalien lag es nahe, diese in den Bereich der Gerberei zu ziehen, als Ersatz für den schwer zugänglichen Schwefelkalk, und einige Gerber, deren Fabrikate zu den besten zählen, wenden in der That ein von ihnen geheim gehaltenes Enthaarungsmittel an, dessen wirksame Substanz Schwefelnatrium ist. Ein belgischer Gerber hat in vielen Ländern ein Patent auf ein Enthaarungsmittel genommen, welches er auch zu nicht unbedeutendem Preise an viele Gerbereien, namentlich Saffianereien, in dickflüssiger Form versendet; dieser Liquor ist, wie der Verf. fand, Schwefelnatriumlösung, dargestellt durch Kochen von Kalklösche, Soda und Schwefel in geeignetem Verhältnisse. Mit diesem belgischen Original-Liquor, wie auch mit solchem, welchen der Verf. sich später selbst darstellte, hat Derselbe Enthaarungsversuche gemacht, deren Ergebnisse hier mitgetheilt werden.

Die Enthaarungsmasse, ein sehr dünner Brei, enthielt Schwefelnatrium in Lösung und war nebstdem durch überschüssigen Kalk verdickt; die Baumé'sche Wage zeigte darin 20^0 (1,60 Dichte) an. Schaffelle, damit angeschwödet, liessen in einer Stunde grösstentheils, in $1^1/_2$ Stunden vollständig; in eben dieser Zeit wurden auch Geisfelle zum Abhaaren reif. Kalbfelle bedurften hierzu 2 Stunden; bei Rindshäuten dauerte es 12 Stunden, bis sie gehaart werden konnten; jedoch blieben die Stellen, an welchen am Aas Fleisch, besonders aber Fett gesessen hatte, was aber ganz natürlich ist, da sich das Fett mit dem Alkali zu einer Seife verbunden hatte. Die so geschwödeten Schaf-, Geis- und Kalbfelle wurden einer weiteren Aescherung in Kalk unterzogen, die aber nur sehr kurze Zeit zu dauern brauchte. Alle weiteren Operationen wurden auf gewöhnliche Art vollführt. Die vollendeten Leder zeigten nebst grosser Geschmeidigkeit einen besonders schönen Kern. Durch Anwendung dieses Enthaarungsmittels wurde an Zeit erspart, aber auch ein besseres Produkt erzielt; allerdings stellte sich der Kostenpunkt etwas höher, und zwar auch bei Verwendung von selbsterzeugtem Material.

Das bei diesen Versuchen benutzte Enthaarungsmittel erwies sich als um so wirksamer, je reicher an Schwefelnatrium es war; der Verf. beschloss daher, fortan nur mit diesem allein weiter zu arbeiten. Das Schwefelnatrium

(eigentlich Natriumsulfhydrat) von C. de Haën in List vor Hannover erscheint in wasserhellen Krystallen, welche sich sehr leicht in Wasser auflösen, und zwar in weichem Wasser völlig klar; in hartem, kalkhaltigem Wasser erzeugt es einen Niederschlag, welcher Umstand aber nicht die mindeste Folge hat. Der Verf. bediente sich einer Lösung von 4⁰ B., bei welcher Stärke angeschwödete Rindshäute in 15 Stunden, Kalbfelle in 4 Stunden liessen, wozu für eine mittlere Rindshaut die Verwendung von $^1/_4$ Pfd., für ein Kalbfell die von 3 Loth Schwefelnatrium sich als nothwendig herausstellte. Selbstverständlich erfolgte in allen angeführten Fällen das Anstreichen auf der Fleischseite, weil bei angegebener Concentration der Flüssigkeit die Haare schon zerstört werden; für Rindshäute wurde etwas Kalkbrei als Verdickungsmittel behufs besseren Aufstreichens zugesetzt. Aus dem oben angeführten Grunde liessen auch hier diejenigen Stellen der Haut, welche am Aase mit Fleisch und Fett belegt waren, schlechter, weshalb beim Strecken auf eine sorgfältige Entfernung genannter Substanzen gesehen werden muss.

Es lag sehr nahe, die Enthaarung mittelst Schwefelnatriums, ausser durch Anschwöden, auch auf gewöhnliche Weise, nämlich durch Einlassen der Häute in eine verdünnte Lösung, zu versuchen, welche in den Fällen sich bequemer erweisen kann, wo nicht sehr auf die Erhaltung des Fettschweisses der Wolle und auch nicht auf eine Enthaarung in wenigen Stunden gesehen wird. Die Quantitäten von Schwefelnatrium, welche oben als zum Enthaaren von Häuten und Fellen nöthig angeführt sind, wurden in so viel Wasser gelöst, als die Felle und Häute zum Einlassen bedurften. Die Dichte der Flüssigkeit war bei 10⁰ R. kaum 1⁰ B. Die Felle liessen hier in 4 bis 5 Tagen (bei 9 bis 11⁰ Lufttemperatur) vollständig, und die Haare waren nicht im mindesten angegriffen, die Felle mässig aufgegangen. Nach dem Haaren liess der Verf. die Felle, statt in einen Kalk-Schwelläscher, wieder in eine Lösung von Schwefelnatrium und gab pro Stück Kalbfell 2 Loth dieses Salzes, worauf dieselben nach 3 Tagen vollständig aufgegangen waren und als genügend geäschert heraus genommen wurden. Bei den nachfolgenden Operationen könnten alle diejenigen entfallen, welche in gewöhnlichen Fällen die Entfernung des Kalkes aus der Haut bezwecken; ebenso erwies sich eine Kothbeize als ganz unnöthig, nachdem die Felle nach zweimaligem Waschen und Wässern in weichem Wasser sehr gesund verfallen, der Narben glatt und zart war. Bei einer mikroskopischen Untersuchung ergab sich an mit Schwefelnatrium geschwellten Blössen die interessante Thatsache, dass hier die einzelnen Fasern nicht, wie bei kalkgeäscherten, eingefressen, unegal, rauh, sondern ganz gleichmässig rund und glatt erschienen, was in directer Beziehung zu der nachherigen Weichheit und Geschmeidigkeit des Leders steht. In den Farben hatte der Verf., nachdem er kalkgeäscherte und schwefelnatriumgeäscherte Kalbfelle des Vergleiches halber in dieselbe Brühe eingemacht hatte, Gelegenheit, wahrzunehmen, dass letztere sehr viel heller und schöner in der Farbe und auch von viel feinerem Narben sind. Er hatte diese Felle jetzt in Lohe und wird seiner Zeit über das Endresultat berichten.

Eine weitere, nicht unwichtige Rolle ist dem Schwefelnatrium für die Weiche beschieden. Viele Gerber kennen die Schwierigkeit eines richtigen

Aufweichens der getrockneten Häute, besonders der Wildhäute, welche Sonnenbrandstellen haben. Ein kleiner Zusatz von Schwefelnatrium, etwa 1 Loth pro Haut, in die Weichwässer erleichtert ein gesundes Erweichen der Häute ungemein. In vielen amerikanischen Gerbereien ist eine gewisse, meistens geheim gehaltene Zuthat (*Compound*) in die Weichen üblich, wodurch viele mechanische Arbeit erspart, und ein sehr schönes Leder erzeugt wird. Wahrscheinlich ist dieses Compound Schwefelnatrium oder Schwefelkalk.

Aus allem hier Angeführten ergiebt sich, dass das Schwefelnatrium sowohl seiner vorzüglichen Wirkung als auch der Billigkeit halber in der Gerberei die vollste Beachtung verdient. Als Enthaarungsubstanz kann es möglicher Weise in der Sohlledergerberei das Schwitzverfahren ersetzen (was bis jetzt bezüglich des Gewichtes und der Festigkeit allerdings noch nicht constatirt ist); sicher kann es aber überall dort angewendet werden, wo jetzt Kalk als Enthaarungsmittel dient, also für Riemenleder, Blankleder, Brandsohlleder etc.; ebenso sicher wird es sich als vortheilhaftes Mittel zum egalen Erweichen von stark vertrockneten Wildhäuten eignen. Als Enthaarungs- und Aeschermittel kann es weiter durchweg mit grossem Vortheil den Kalk ersetzen, so in der ganzen Weiss- und Sämischgerberei, hier sogar das Operment; weiter in der Oberleder-Fabrikation in allen ihren verschiedenen Zweigen.

Aus dem Berichte von Gustav Herrmann (in Aachen) über die Maschinen zur Verarbeitung des Leders auf der Wiener Weltausstellung [1]) geben wir nachstehenden Auszug. Schon seit längerer Zeit hat man Maschinen construirt, welche die meist beschwerlichen und der Gesundheit nachtheiligen Arbeiten des Lederzurichters ausüben sollen. Solche Maschinen waren von mehreren Ausstellern exponirt, von welchen die hauptsächlichsten hier angeführt werden mögen.

Die Zurichtung des (fertig gegerbten starken) lohgaren Leders (Sohlenleders) besteht bekanntlich in einem Schlagen oder Walzen desselben, um es dichter und fester zu machen. Um diese Arbeit der Hand abzunehmen, dienen die Lederhämmer, von denen einer von J. Berendorf in Paris und einer von A. Frey in Wien ausgestellt war. Ein vertical geführter cylindrischer Stempel ist mit einem langen Hebel in geringem Abstande von dessen Drehpunkte verbunden, und erhält der Hebel seine Bewegung durch eine an seinem freien Ende angreifende Kurbel, deren Welle durch Dampfkraft umgedreht wird. Der feste, den Ambos vertretende Stempel, ist durch einen starken hölzernen Querbalken getragen, dessen Elasticität die Stösse zu mildern und dadurch eine glatte Lederoberfläche herzustellen geeignet ist. Während Berendorf den Hebel als einarmigen construirt, macht Frey denselben durch Verlegung des Drehpunktes zwischen Stempel und Kurbelangriff zu einem zweiarmigen, um den Druck des Kurbellagers gegen dessen Sohlplatte, anstatt gegen den Deckel wirken

---

1) Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. Braunschweig 1873. Braunschweig 1874. Bd. II. p. 213 (Gruppe XIII. Zweite Section, b) Maschinen für Faserstoff-Industrie).

zu lassen. Auch macht Frey den hölzernen Querbalken behufs Erlangung grösserer Elasticität länger als Berendorf. Im Allgemeinen stimmen die beiden Hämmer überein.

Um denselben Zweck der Verdichtung des Sohlleders zu erreichen, war von Ebeling u. Co. in Goldberg in Schlesien ein Walzwerk ausgestellt, bestehend aus zwei Bronzewalzen von 0,24 Meter Durchmesser und eben solcher Länge, von denen die obere in einem mit der Decke verbundenen Gerüst fest gelagert ist, während die untere mit Hülfe von Kniehebeln durch den Fuss des Arbeiters nach oben gepresst werden kann. Die Walzen sind zum Vor- und Rückwärtsgange eingerichtet, und das Leder wird zwischen ihnen streifenweise entsprechend der Walzenbreite bearbeitet, indem der Arbeiter die Haut nach jedem Hin- und Hergange entsprechend verschiebt. Die Leistung wird bei dem Walzwerke auf 60 stärkste Häute täglich, bei den Hämmern auf 50 bis 80, das Arbeitsmoment auf $^3/_4$ bis 1 Pferdekraft angegeben.

Ausstossmaschinen waren von Frey und von Berendorf ausgestellt. Bei der Frey'schen Maschine (System Fitzhenry) wird über einer horizontalen, auf Rollen nach allen Richtungen verschiebbaren Tischplatte der mit zwei Glas- oder Metallmessern versehene Ausstreichapparat an horizontalen Prismenführungen durch eine Kurbelstange hin- und hergeführt, während der Arbeiter den beweglichen Tisch mit der darauf liegenden Haut aus freier Hand entsprechend dirigirt. Bei der Maschine von Berendorf, welche ebenfalls den auf Rollen beweglichen Tisch zur Aufnahme der Haut zeigt, geschieht das Ausstreichen durch einen sechsarmigen rotirenden Stern, an dessen Arm die Ausstreichmesser befestigt sind, und welcher durch Schraubenstellungen mit grösserem oder geringerem Druck auf die Haut herabgepresst werden kann. Von den sonst noch durch die beiden mehrgenannten Aussteller exponirten Maschinen zum Riemenstrecken, Lederspalten, Chagriniren, Krispeln etc. erwähnen wir nur noch eine hübsch construirte zweifache Glanzbockmaschine von Frey, sowie eine von ebendemselben ausgestellte Riemenzuschärfmaschine. Mit Hülfe dieser Maschine wird das Ende des Riemenstückes einfach dadurch zugeschärft, dass dasselbe auf einem kleinen Wagen mit schräger Oberplatte befestigt und unter dem feststehenden Messer durch den Arbeiter mittelst eines Handhebels durchgezogen wird. Die grössere oder geringere Neigung der verstellbaren Wagenplatte bestimmt dabei den Grad der Zuschärfung.

C. Drössler in Neutitschein und J. Sigmund in Fulneck hatten gemeinschaftlich eine Anzahl von Maschinen und Geräthen für Kürschner ausgestellt, welche die Handarbeit erleichtern und sehr sinnreich construirt sind. Von den Maschinen erwähnen wir nur die folgenden: Die Zerfuss- und Ausstossmaschine, bei welcher ein an dem unteren Ende einer verticalen Kurbelstange befindliches scheibenförmiges Messer, welchem ausser der durch die Kurbel erzeugten Bewegung noch durch einen Hebel eine hin- und hergehende Schwingung ertheilt wird, das Ausstossen des Felles bewirkt, welches auf einer darunter befindlichen Ausstossbank durch den Arbeiter entsprechend verschoben wird. Hierauf wird das Fell zum Weich-

machen auf der Backelmaschine (Pöckelmaschine) an den beiden Enden von Zangen erfasst, die durch Kurbeln eine entgegengesetzte hin- und hergehende Bewegung empfangen, wobei sie das Fell mit der Fleischseite über ein zwischen den Zangen befestigtes, verticales, mondförmiges (stumpfes Messer) hinwegziehen.

Zur schliesslichen Bearbeitung gelangen die Felle auf die Abzieh- oder Abschabmaschine, bei welcher zwei bogenförmige Messer auf einer verticalen, schnell umgedrehten Welle das Abschaben der Fleischseite des dagegen gehaltenen Felles bewirken. Von den Geräthen sind besonders ein Paar Fellhalter (einfach und doppelt) zu erwähnen, in welche die Felle, behufs des Ausklopfens, eingeklemmt werden, um während dieser Operation einen besonderen Arbeiter zum Festhalten des Fells entbehren zu können. Eine sehr schöne Sammlung von Hülfsmaschinen und Geräthen für Schuhmacher hatte die Firma Weber u. Miller in Bockenheim neben Sohlennähmaschinen ausgestellt. Ausser verschiedenen Pressen zum Ausschneiden von Sohlen, Kappen und Flecken, sowie mehreren zweckmässigen Schraubstöcken zur Befestigung der Schuhe, während des Ausputzens etc., führen wir nur eine kleine Maschine zur Herstellung des Pechdrahts, eine Sohlenschlitzmaschine und eine Abschärf- und Riemenschneidemaschine an. Bei letzterer wird das Leder zwischen zwei kleinen Walzen hindurchgezogen, zwischen denen ein verstellbares Abschärfmesser angebracht ist, während sich an ihren Seitenflächen ein Messer zum Beschneiden der Kanten befindet. Bei der Sohlenschlitzmaschine wird der zur Aufnahme der Naht erforderliche nuthförmige Schlitz in die Sohle mittelst einer scharfrandigen rotirenden Scheibe eingerissen, zwischen welcher und einer darunter befindlichen rauhen Scheibe die Ledersohle durchgeführt wird.

Maschinen zum Einsetzen der Elastiques in Stiefeletten sowie die hierzu erforderlichen Schaftwalkmaschinen waren mehrfach vorhanden, ebenso Maschinen zum Aufschrauben der Sohlen mit Hülfe von Messingdraht, welche schon auf der Londoner Ausstellung 1862, wo Lemercier eine solche Maschine ausgestellt hatte, bekannt geworden sind. Lemercier hatte in Wien neben einer solchen Sohlenschraubmaschine noch eine Bürst- und Schleifwalze für Absätze, und eine Maschine zum Aufzwicken des Oberleders auf den Leisten ausgestellt, bei welcher durch Zangen das Oberleder an verschiedenen Punkten erfasst und über den Leisten gespannt wird. Auch diese Maschinen sind hinlänglich bekannt.

In der amerikanischen Abtheilung begegnete man neben einer Sohlenaufschraubmaschine von Townsend in Boston einer Maschine derselben Firma zum Aufnageln der Sohlen. Die erforderlichen hölzernen Nägel werden dabei von einem längeren Bande Ahornholz, dem eine ruckweise Vorschiebung ertheilt wird, durch einen Meissel selbstthätig abgestossen in dem Maasse, in welchem sie zum Aufnageln erforderlich sind. Bigelow in Worcester hatte mehrere Maschinen zur Herstellung von Absätzen für Schuhe und Stiefel ausgestellt, welche ebenfalls in ähnlicher Weise schon auf früheren Ausstellungen vorhanden waren. Die Absätze werden aus einzelnen durch Messer gestanzten Lederflecken zusammen-

gesetzt, und erhalten in der Absatzpresse nicht nur die gewünschte Form, sondern werden darin zugleich mit den Löchern und Stiften zum Aufnageln versehen. Eine zweite Maschine dient hierauf zur Befestigung des Absatzes, indem durch einen Stempel die noch vorstehenden Stifte durch den Absatz hindurch in die Sohle gepresst werden. Schliesslich sei hier noch der sogenannten „umkehrbaren“ Stiefelabsätze gedacht, welche die Reversible Boot Heel Co. in Providence ausgestellt hatte. Um den schnellen Verschleiss und besonders das Schieftreten der Absätze zu vermeiden, wird auf den Stiefelabsatz ein eiserner Rand von der Form des Absatzes mit versenkten Schrauben befestigt. Dieser Rand dient als Zarge für ein von hartem Holze oder Gummi gebildetes Klötzchen von der Form des Absatzes, welches Klötzchen ebenfalls ringsum mit einem eisernen Rande versehen ist, der gerade in die gedachte Zarge hineinpasst. Eine Schraube in der Mitte befestigt das Klötzchen mit dem Absatze. Ist das erstere auf der einen Seite abgenutzt, so kann es umgedreht, und wenn auch die andere Seite verschlissen ist, durch ein neues ersetzt werden.

Verwerthung von Lederabfällen. Zu den Abfällen der Lederfabrikation gehören die Gerberwolle, die Haare, Knochen, Hörner, die verschiedenen bei der Bearbeitung der Häute aus dem Kalk abfallenden Fleischtheile, Sehnen, Abschnitzel der Häute selbst, welche sämmtlich als „Leimleder“ bezeichnet werden; aber auch bei der Fertigstellung der bereits gegerbten Leder ergeben sich eine Menge Abfälle, Lederschnitzel, Falzspäne, und die Verwerthung dieser Abfälle bietet der Industrie noch ein grosses Feld. Wolle, Haare, Knochen und Leimleder finden bereits ausgedehnte Verwendung; weniger war dies bis vor kurzer Zeit mit den sogenannten Falzspänen und ganz kleinen Lederschnitzeln der Fall. Die thierischen Häute sind ihrer Natur nach nicht an allen Theilen von gleicher Dicke; da nun aber zu verschiedenen Zwecken ein vollkommen gleich starkes Leder erfordert wird, so muss dasselbe egalisirt werden, und die bei dieser Arbeit sich ergebenden Lederschnitzel werden Falzspäne genannt. Die Franzosen waren die Ersten, welche aus diesen Spänen sogenanntes künstliches Leder (*cuir factice*) machten und dasselbe zu Brandsohlen, Absätzen etc. bei der Schuhfabrikation verwendeten. Auf der Wiener Ausstellung war dieses künstliche Leder, wie Kester[1]) berichtet, nur durch Roullier u. Co. in Paris und Cornelius Heyl in Worms vertreten, obwohl es von mehreren Fabriken in Deutschland und Frankreich jetzt angefertigt wird. Die Fabrikation selbst ist eine sehr einfache. Die Abfälle werden unter Hinzufügung eines Klebstoffes in viereckigen Platten auf einander gelegt, durch hydraulische Pressen zusammengepresst, getrocknet und gewalzt. Dass dieses künstliche Leder nur für geringe Arbeiten und nicht in der Nässe zu verwenden ist, ergiebt sich von selbst. Die Kopenhagener Lederfabrik in Kopenhagen zeigte auf der Wiener Ausstellung die Verwendung dieser Abfälle zu gleichem Zweck zum ersten Mal in anderer Art. Die Lederabfälle

---

1) Kester, Industrie- u. Gewerbebl. 1874 p. 158; Dingl. Journ. CCXIII p. 81; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 236.

werden dort in einer Maschine, die 8 bis 10 Pferdekräfte erfordert, derart zerkleinert, dass sie wie eine Art Wolle erscheinen. Diese Lederwolle wird mit Kautschuk und verschiedenen Chemikalien vermischt und dann in Knetmaschinen durchgearbeitet, bis sie als eine klebende, dicke Masse in Metallform geformt wird. Dieses Produkt wird getrocknet und einer progressiven Pressung unterworfen, um zuletzt unter einem Druck von 450 bis 700 Kilo pro Quadratcentim. fertig gepresst zu werden und dann schliesslich durch einen leichten Anstrich auf seine Oberfläche ein dem Leder ähnliches Ansehen zu erhalten. Die Waaren, die auf diese Weise hergestellt sind, stellen sich ca. 50 Proc. billiger, als wenn sie aus natürlichem Leder wären, lassen sich nach Angabe der Fabrikanten beinahe in derselben Weise verarbeiten und sind völlig wasserdicht. Eine mit diesem Produkt, das sich wahrscheinlich auch noch zu anderen Zwecken als zu Schuhsohlen eignen dürfte, vorgenommene chemische Untersuchung ergab, dass dasselbe aus ca. 40 Proc. Kautschuk und 60 Proc. Lederabfällen zusammengesetzt war; die flüchtigen Lösungsmittel konnten natürlich nicht in Betracht kommen [1]).

Literatur.

1) Schweizer Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. Schaffhausen 1874. Cahier 11: Rapports sur les cuirs et les peaux.

Leim.

W. F. Gintl [2]) brachte in seinem Ausstellungsberichte über Appreturmittel und Harzprodukte eine sehr beachtenswerthe und vollständige Schilderung der Leimfabrikation und der Verwerthung der Nebenprodukte derselben.

S. Dana Hayes [3]) erhielt bei der Analyse von zwei amerikanischen Leimsorten bester Sorte folgende Resultate:

	a.	b.
Wasser (bei 100° entweichend)	16,70	16,28
Gelatine	79,85	80,42
Calciumcarbonat	1,42	1,33
Calciumsulfat	0,41	0,34
Magnesiumphosphat . . .	0,35	0,31
Alkalisalze	0,17	0,12
Kieselerde, Eisenoxyd etc. .	0,09	0,08
Zinkoxyd	1,01	1,12
	100,00	100,00

1) Ueber das künstliche Leder auf der Wiener Weltausstellung von 1873 berichtet auch C. F. Deninger in Mainz im Amtl. Berichte über die Wiener Weltausstellung, Braunschweig 1874. Bd. I p. 384.

2) W. F. Gintl, aus dem Offic. Ausstellungsberichte durch Dingl. Journ. CCXIV p. 294 und Deutsche Industriezeit. 1874 p. 394.

3) S. Dana Hayes, Americ. Chemist 1874 Nr. 4 p. 126.

Wie schon im Jahre 1844 Franchi künstliches Elfenbein aus Leim hergestellt hat, so haben neuerdings J. Fichtner Söhne [1]) (in Atzgersdorf bei Wien) aus Leim und aus gehärteter Gelatine Imitationen von Schildpatt, Perlmutter, Elfenbein, Bernstein, Malachit etc. dargestellt, die sehr vollkommen sein sollen. Besonders hervorgehoben werden imitirte Hornknöpfe (aus Leim), die sich durch dauerhaften Glanz, Unlöslichkeit, gleiche Härte wie Horn und namentlich durch bedeutende Billigkeit auszeichnen sollen.

Firnisse und Aehnliches.

Das Bankulnussöl von *Aleurites triloba*, das in grösserer Menge aus Westindien nach Europa gelangt, soll nach J. Wiesner [2]) seiner trocknenden Eigenschaften wegen zur Darstellung von Druckerschwärze geeignet sein.

F. Walton [3]) (in Staines) liess sich für England ein Verfahren des Oxydirens von Oel patentiren. Das Oel wird in offenen Pfannen gekocht und in eine mit constantem Luftzuge versehene Kammer gehoben, in welcher es mit Schaufelrädern geschlagen wird. Die Kammer mag mit Glasplatten bedeckt sein, damit auch das Licht vortheilhaft einwirkt. Das zerstäubte Oel sammelt sich in einer Rinne am Boden der Kammer und geht, wenn erforderlich, nochmals in die Pfannen.

E. Thorey [4]) beschreibt die Darstellung von Leinölfirniss und von Firnisspapier. Notizen über die Bereitung japanischer Lacke bringt das Hess. Gewerbeblatt [5]).

J. J. Coleman [6]), der im vorigen Jahre [7]) einen Apparat zur Prüfung der Maschinenschmiermittel angab, beschreibt nun einen Apparat zur Prüfung der vegetabil- und animalischen Oele.

Zur Darstellung von Schmieren für Maschinen, Wagen etc. liess sich J. Persoz [8]) (für Frankreich) folgendes Verfahren patentiren. In schweren Mineral- oder Theerölen werden Fette oder besser Fettsäuren oder auch Harze in verschiedenen Verhältnissen gelöst und in der flüssigen Masse wird durch Zusatz einer Alkalilösung, wenn nöthig unter Erwärmen, Seife gebildet, die nun in Folge ihrer sehr feinen Vertheilung dem Oel die nöthige

---

1) Deutsche Industriezeit. 1874 p. 388.

2) Officieller Ausstellungsbericht über die Wiener Ausstellung von 1873; J. Wiesner, Pflanzenstoffe zu industriellem Gebrauche. Wien 1874 p. 134 (daraus in Dingl. Journ. CCXIV p. 256; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1374).

3) F. Walton, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 744.

4) E. Thorey, Industrieblätter 1874 p. 229; Dingl. Journ. CCXIV p. 427.

5) Hess. Gewerbebl. 1874 p. 216; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1424; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 354.

6) J. J. Coleman, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 748 p. 138.

7) Jahresbericht 1873 p. 867.

8) Persoz, Polyt. Centralbl. 1874 p. 1493; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 434.

Consistenz ertheilt. Als Fettsäure ist am besten die bei der Stearinsäurefabrikation erhaltene rohe Oelsäure, als Alkali Natronlauge und Kalkmilch anzuwenden. Da der ölsaure Kalk bei mässiger Temperatur schmilzt und sich daher bei Berührung mit in Bewegung befindlichen Maschinentheilen erweicht und wie eine gewöhnliche Schmiere verhält, während dagegen das ölsaure Natron jene Eigenschaft nicht besitzt, so hat man dadurch, dass man bei der Verseifung das Verhältniss des zugesetzten Kalkes und Natrons entsprechend abändert, in der Hand, die Schmelzbarkeit der erhaltenen Schmiere je nach deren Bestimmung und namentlich auch je nach der Jahreszeit abzuändern, ebenso wie man durch Aenderung der zugesetzten Säuremenge verschiedene Consistenz erzielen kann. Bei der Darstellung der Schmiere wird die Oxalsäure zu dem schweren Oel zugesetzt, umgerührt, rasch die bestimmte Menge Alkalilösung zugegossen und dann wieder umgerührt, bis die Verseifung in der ganzen Masse erfolgt ist, was in wenigen Augenblicken erfolgt. Ein Theil des Wassers, in dem das Alkali gelöst war, bleibt in der Masse zurück, der Rest schwimmt darauf und kann abgegossen werden. Durch Zusatz von etwas Harz zu dem schweren Mineralöl kann man bei gleicher Menge Oelsäure weit consistentere Produkte erhalten, doch darf dasselbe nur mit Vorsicht angewendet werden, weil es die Schmiere sehr zähe macht. — Persoz bemerkt übrigens noch, dass sich sein Verfahren auch zur raschen Darstellung von Natron- und Kaliseifen eigne. Dazu sei die Oelsäure in einem leichten Oel zu lösen, mit Alkali zu sättigen und das Lösungsmittel dann abzudestilliren oder durch Dampf wegzutreiben.

M. Burstyn[1]) stellte Versuche an über den Nachweis von Terpentinöl oder Rosmarinöl in Maschinenölen. Bekanntlich versetzt man oft Olivenöl, welches als Schmiermaterial verwendet werden soll, mit Terpentinöl oder Rosmarinöl in der Absicht, es für die Arbeiter ungeniessbar zu machen. Ob Terpentinöl auch zur Verfälschung des Olivenöles benützt wird, ist wenigstens nicht bekannt. An den Chemiker tritt daher nicht selten die Aufgabe heran, den Nachweis zu liefern, ob in einem gegebenen Olivenöle solche Zusätze vorhanden sind oder nicht. Die gewöhnlichen Reaktionen genügen nicht, da die zugesetzten Mengen immer nur sehr geringe sind, und etwa auftretende Erscheinungen durch die Gegenwart des Fettes verdeckt werden. Selbst die nach Verf.'s Ueberzeugung empfindlichste Reaktion auf Terpentinöl — nämlich Bläuung von Jodkaliumstärke — versagt ganz, wenn das Terpentinöl nur einige Zeit mit dem Olivenöle in Berührung war, da der Ozongehalt des ersteren eine Oxydation des fetten Oeles herbeiführt und natürlich nicht mehr zersetzend auf das Jodkalium einwirken kann. Einige Stunden nach erfolgtem Zusatze tritt indessen die Reaktion noch recht deutlich hervor, wenn man das fragliche Oel mit einer Lösung von Jodkaliumstärke schüttelt, und der Gehalt desselben nicht weniger als 0,5 Volumprocente beträgt. Oft vorgekommene Fälle veranlassten den Verf., nach einer schärferen Methode zu suchen, welche er hier mittheilt, nachdem sie

1) M. Burstyn, Dingl. Journ. CCXIV p. 300; Chem. Centralbl. 1874 p. 824; Deutsche Industriezeit. 1875 p. 18.

sich bei wiederholter, sorgfältiger Prüfung als vollkommen zuverlässig erwiesen hat. Versetzt man nämlich Olivenöl mit dem gleichen Volumen 90procentigem Alkohol und schüttelt tüchtig durch, so gehen neben einer ganz geringen Menge des fetten Oeles nur die vorhandenen freien Säuren in die alkoholische Lösung über. Ist jedoch in dem vorliegenden Olivenöl Terpentinöl oder Rosmarinöl enthalten, so gelangen auch diese zum weitaus grössten Theile in die Lösung. Nach einigen Stunden Ruhe scheidet sich die alkoholische Lösung vollkommen klar über dem Oele ab und kann nun abgehoben und weiter untersucht werden. Um das Terpentinöl etc. von den gelösten Säuren zu trennen, unterwirft man die alkoholische Lösung einer Destillation im Wasserbade. Mit den Alkoholdämpfen gehen auch Dämpfe des flüchtigen Oeles mit über, und es findet sich dessen grösste Menge namentlich in den ersten Destillationsprodukten. Von der gelösten Oelsäure und den fetten Säuren geht, wie vorauszusehen war, nichts in das Destillat über, wovon man sich durch die Reaktion desselben überzeugen kann, die vollkommen neutral ist, während der Destillationsrückstand stark saure Reaktion zeigt. Man hat es also im Destillate mit einer reinen alkoholischen Lösung des flüchtigen Oeles zu thun, dessen Gegenwart nun leichter nachgewiesen werden kann. Versetzt man nämlich die alkoholische Lösung mit Wasser, so erfolgt Trübung, wenn nicht weniger als 0,1 Volumprocente des flüchtigen Oeles im Alkohol gelöst sind. Bei Gegenwart geringerer Mengen desselben tritt keine Trübung mehr ein. Giebt man aber zu einer solchen verdünnten Lösung von Terpentinöl oder Rosmarinöl in Alkohol einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so zeigt sich an der Trennungsschichte beider Flüssigkeiten sofort eine deutlich rosenrothe Färbung, welche man am besten wahrnimmt, wenn man das Probirgläschen gegen ein weisses Papier hält. Die letztere Reaktion ist sehr empfindlich und ist noch ganz entschieden wahrnehmbar, wenn die alkoholische Lösung nicht mehr als ein Zehntausendstel Terpentinöl oder Rosmarinöl enthält. Bei Gegenwart grösserer Mengen des flüchtigen Oeles fällt die Schwefelsäure als rosenrothe Flüssigkeit zu Boden. Auch bei frisch bereiteten Lösungen von ozonreichem Terpentinöle in Alkohol versagt die Reaktion mit Jodkaliumstärke, da in diesem Falle sogleich Essigsäurebildung eintritt. Ein Unterschied in der Reaktion konnte wenigstens bei dem Rosmarinöl, das mir bei den Versuchen zu Gebote stand, nicht beobachtet werden; höchstens eine etwas schwächere Nüancirung des Roths. Das Rosmarinöl enthielt eben eine nachweisbare Menge Terpentinöl. Zur Erprobung der Methode wurden reines Olivenöl und solches, das mit Terpentinöl oder Rosmarinöl in mehrfach abgeänderten Verhältnissen versetzt war, in der oben angegebenen Weise behandelt. Das alkoholische Destillat, welches von der Waschung reiner Oele herrührte, zeigte weder eine Trübung auf Zusatz von Wasser, noch erfolgte mit Schwefelsäure die oben beschriebene Reaktion. Dagegen gab das Destillat, welches von der Waschung solcher Oele herrührte, die zuvor mit Terpentinöl oder Rosmarinöl versetzt waren, bei Verdünnung mit Wasser eine Trübung, wenn die zugesetzte Menge des flüchtigen Oeles nicht weniger als 0,3 Volumprocente des fetten Oeles betrug; bei Anwesenheit geringerer Mengen des flüch-

tigen Oeles blieb die Trübung zumeist aus; es erfolgte aber die Reaktion mit Schwefelsäure noch ganz deutlich, wenn das Oel 0,05 bis 0,02 Volumprocente Terpentinöl oder Rosmarinöl enthielt. Die letztere Menge ist so ziemlich als Grenze der Reaktion anzusehen. Es wird in diesem Falle die Reaktion auch nur bei den ersten Destillationsprodukten von Erfolg sein. Welches von den flüchtigen Oelen vorliegt, muss durch den Geruch entschieden werden, welcher besonders deutlich hervortritt, wenn man die ersten Destillationsprodukte reichlich mit Wasser versetzt. Das auch die Gegenwart anderer flüchtiger Oele in Olivenöl nachgewiesen werden kann, ist selbstverständlich.

Zur Darstellung von reinem Asphalt lässt A. Prince[1]) (in London, nach einem englischen Patente für P. Barthel, F. Capitaine und P. Holzmann in Frankfurt a/M.) die natürlichen Asphalte mit Schwefelkohlenstoff oder Benzol ausziehen. Von der Flüssigkeit wird das Lösungsmittel abdestillirt.

Die Verwendung des Caseïn für die Herstellung von Kitten, sowie zu Anstrichen ist bekanntlich nicht neu, und namentlich findet die Mischung von Caseïn und Kalk vielfach Anwendung als Klebemittel, zumal für die Zwecke der Tischlerei, als sogenannter kalter Leim. Tr. Brunschweiler in St. Gallen hatte nun in Wien, wie Gintl[2]) in seinem Ausstellungsbericht erwähnt, Leimpulver aus Caseïn ausgestellt, bei dem die Anwendung des Aetzkalkes völlig vermieden und hierdurch namentlich ein gut haltbares Präparat erzielt sein soll. Welcher Ersatz für den Kalk in diesem neuen Leimpulver gewählt ist, und ob es nicht namentlich eines der bereits bekannten Mittel, wie Kaliumcarbonat, Borax, Magnesia oder dergleichen ist, muss vorläufig unentschieden bleiben. Das Bindevermögen dieses neuen Leimpulvers scheint in der That ein vorzügliches zu sein, wenigstens hielt ein angeblich mit diesem Leimpulver aus dünnen Brettchen geleimtes Kästchen, welches sich in der Ausstellung befand, den Zug eines erheblichen Gewichtes aus, ohne dass eine Trennung der geleimten Flächen erfolgt wäre [3]).

Zur Darstellung von Fassglasuren giebt A. Kanitz[4]) in Berlin, Linienstrasse 117, folgende Vorschriften: 170 Grm. Schellack, 170 Grm. Dammarharz (scharf getrocknet), 375 Grm. Colophonium, 2 Kilogrm. Spiritus von 90 Proc. Die Harze werden gröblich gestossen, dann mit dem Spiritus übergossen und im Sandbade gelöst. An den trockenen Gefässen nimmt man den Boden heraus, treibt die Reifen fest und streicht mit einem Pinsel innen an. Nach einer Stunde kann der zweite Anstrich erfolgen, ist dieser trocken, so wird der Deckel eingezogen, das Fass zu-

---

1) A. Prince, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1297.

2) Gintl, Dingl. Journ. CCXII p. 352; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 388.

3) Lauber (Würtemberg. Gewerbebl. 1874 Nr. 50 p. 524) bringt gleichfalls Notizen über den „Käse-Leim".

4) A. Kanitz, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 168; Dingl. Journ. CCXII p. 351.

geschlagen und die Gurgel von aussen angestrichen. Zu alten schon ausgepichten Fässern bedient man sich eines zweiten Lacks; derselbe besteht aus:

250	Grm.	Colophonium,
250	„	Damarharz,
275	„	Terpentinöl,
750	„	Alkohol,

er wird im Sandbade gelöst.

Das Glasiren wird im Freien vorgenommen; die Glasur wird, ohne das alte Pech herauszuschneiden einmal mit dem Pinsel aufgetragen. Wenn das geschehen, legt man das Fass rasch auf einen Balken, wie beim Pichen. Man lässt die Glasur nicht trocknen, sondern giesst noch 3 Esslöffel voll Glasur in's Fass und brennt dieselbe an, stellt aber auch gleich das Fass aufrecht. Die ganze Glasur kommt in Brand und löst zugleich das alte Pech. Bevor die Flamme erlöscht, wird der Deckel eingezogen, und wenn die Reifen angetrieben, wird das Fass gerollt. Ist das geschehen, so wird Gurgel und Zapfen mit Glasur angestrichen. Nun wird das Fass mit Wasser ausgeschwenkt und dann ist es zum Füllen mit Bier brauchbar. Die Pinsel müssen nach dem Gebrauch mit Spiritus benetzt werden.

Xerographie (Trockendruck) nennt Malling Hansen in Kopenhagen, Erfinder der Schreibekugel, ein Verfahren, welches gestattet, ohne Anwendung der Buch- und Steindruckpresse eine bedeutende Anzahl von Exemplaren zu erhalten. Als Grundlage dient nach Jacobsen's [1]) die bekannte Manipulation, durch abwechselnde Lagen von farbegetränktem Oelpapier und Schreibpapier mittelst eines harten Bleistiftes oder einer Achatspitze eine Anzahl (4 bis 6) Pausen gleichzeitig zu erhalten. Hansen kehrt dies Verfahren um; anstatt das Schreibpapier zu unterst und auf dieses das gefärbte Papier, die farbige Seite nach unten gekehrt zu legen, wird das gefärbte Papier zu unterst gelegt und zwar mit der gefärbten Seite nach oben gekehrt, und oben auf dieses ein Blatt Oelpapier, auf dieses gefärbtes Papier, die farbige Seite nach oben, dann wieder Oelpapier, gefärbtes Papier und Oelpapier u. s. w. z. B. in 5 Lagen. Diese Lagen werden durchgeschrieben und man hat nun 5 gleiche Exemplare, auf welchen die Schrift oder die Zeichnung umgekehrt auf derjenigen Seite steht, die während des Durchschreibens nach unten gekehrt war. Von jedem dieser 5 Exemplare können dann nicht weniger als 20 Abdrücke genommen werden und bekommt man somit im Ganzen 100 gleiche Exemplare ausser den 5 Originalen und zwar in folgender Weise: Zwischen die 5 Originale wird Schreibpapier gelegt und diese Schicht wird bei einem nicht starken Druck durch die Walzen einer kleinen Satinirmaschine durchgelassen. Die Schrift steht nun auf den 5 Blättern Schreibpapier abgedruckt. Wiederum wird Papier zwischen die einmal benutzten Originale gelegt und wiederum werden sie durch die Walzen gelassen, aber bei etwas stärkerm Druck, und man hat somit 10 Exemplare. Dieser Abdruck kann bei gesteigertem Drucke der Walzen nicht weniger als

1) E. Jacobsen, Chem. techn. Repert. 1873 p. 215; Deutsche Industriezeitung 1874 p. 384.

20 Mal wiederholt werden und sämmtliche 100 Abdrücke sind in 6 bis 7 Minuten beschafft. Durchschreibt man 10 Originalexemplare auf einmal, so kann man im Verlauf von 10 Minuten 200 Exemplare erzielen. — Farbe von schwarzem, braunen und anderen Farbepapier gibt nur ein paar brauchbare Abdrücke, wogegen nur, soweit bis jetzt bekannt, das blaue Papier, vorausgesetzt, dass seine Farbe aus dem ausserordentlich intensiven sogen. „Berlinerblau" besteht, im Stande ist, so überraschend viele Abdrücke zu geben. Weiter sind folgende Bedingungen wichtig: Das gefärbte Papier muss dünn und die Farbe viel feiner gerieben sein als die in der Regel im Handel vorkommende. Ferner muss das Oelpapier hart, dünn und sehr trocken sein, so dass es im Stande ist, die Farbe von dem gefärbten Papier aufzunehmen, ohne sie aufzusaugen, und sie wieder leicht abzugeben; ferner muss das Schreibpapier, d. h. das Papier, auf welches die Abdrücke gemacht werden, nicht gerippt, sondern eben, jedoch nicht zu glatt sein, und endlich ist der erste Abdruck bei einem möglichst schwachen Druck der Walzen der Satinirmaschine und die folgenden Abdrücke bei einem etwas sich steigernden Druck zu nehmen. Zur Lieferung trockner Abzüge ist weder die Buch- oder Copirpresse noch die lithographische Presse in dem Maasse verwendbar, wie die Satinirmaschine. Bei dem Durchschreiben dient am besten anstatt des Bleistiftes oder der Achatspitze ein biegsamer kleiner Stecker oder, wenn man nur 20 gleiche Exemplare wünscht und somit nur ein Original zu schreiben braucht, eine gewöhnliche Feder in Tinte getaucht.

Kautschuk und Guttapertja.

Das *Chem. Centralblatt* [1]) bringt eine Abhandlung über die Abstammung und die mercantilen Verhältnisse des Kautschuk's.

Ueber Verwendung alter Guttapertja bemerkte Frischen [2]), dass gebrauchte Guttapertja sich vielleicht für einige untergeordnete Anwendungen wieder nutzbar machen lasse, dass aber aus derselben, wenn sie längere Zeit der Luft ausgesetzt war und dadurch brüchig und des im guten Zustande ihr innewohnenden flüchtigen Oeles beraubt wurde, durch blosses Umarbeiten nicht wieder ein gutes brauchbares Material herzustellen sei. Durch Aufweichen in Wasser wurde sie zwar weich und knetbar, aber bald wieder rissig.

Holzconservation.

A. Hatzfeld [3]) bespricht eingehends seine schon im vorigen Jahre veröffentlichte Methode der Conservirung des Holzes mit Hülfe von

1) Chem. Centralbl. 1874 p. 287.
2) Deutsche Industriezeit. 1874 p. 418.
3) A. Hatzfeld, Compt. rend. LXXVIII p. 416; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 9 p. 427; Chemic. News 1874 XXIX Nr. 754 p. 208; American Chemist 1874 IV Nr. 22 p. 436.

gerbsaurem Eisenoxydul, *tannate ferreux* und *nicht* Eisenoxyd, wie im letzten Jahresberichte [1]) gesagt wurde. M. Boucherie [2]) spricht sich gegen dieses Verfahren ganz entschieden aus und sieht (mit Recht. d. Red.) in der Anwendung reinen Eisensalzes den Keim der Zerstörung des Holzes.

M. Boucherie [3]) kritisirt die Vorschläge der Conservirung des Holzes mit Carbolsäure und hält die Anwendung dieser Substanz für zu theuer. Noch immer hält er das Kupfersulfat für das beste Mittel, Holz zu präserviren.

Adolf Ott [4]) beschrieb den Apparat von Pelton (in New-York) zum Imprägniren von Eisenbahnschwellen. Dieser Apparat, welcher sich in den Vereinigten Staaten zur Imprägnation von Eisenbahnschwellen einer grossen Verbreitung erfreut und sowohl zum Durchtränken des Holzes mit flüssigen Kohlenwasserstoffen (Theeröl, Torf- und Braunkohlenkreosot, Mineralöl) als mit Chlorzink geeignet ist, besteht der Hauptsache nach aus zwei horizontal liegenden, hermetisch verschliessbaren Cylindern von Kesselblech, welche durch ein Röhrensystem so mit einander verbunden sind, dass die Imprägnationsflüssigkeit während der Operation von einem Behälter in den andern übergeführt werden kann. Er erfordert bei völliger Durchtränkung keinen Druck und gestattet die Anwendung von noch grünem Holze. Die Imprägnation erfolgt durch Deplacirung eines Bades von 100—110° C., in welchem sich die Schwellen behufs Verdampfens ihrer wässerigen Bestandtheile befinden, durch ein Bad von gewöhnlicher Temperatur. Dieses bewirkt, dass sich die in den Poren befindlichen Wasserdämpfe condensiren und dass durch daherige Bildung luftleerer Räume im Innern des Holzes die Imprägnationsflüssigkeit unter atmosphärischem Druck in dieses hineinströmt. Gesetzt, die Schwellen befinden sich in Cylinder T^1, siehe Fig. 76, und seien bereits mit der Imprägnations-Flüssigkeit, z. B. Theeröl, bedeckt. Nachdem letztere bis zum Siedepunkte des Wassers oder einige Grade darüber erhitzt und auf dieser Temperatur so lange gehalten worden ist, bis sich aus dem Innern des Holzes keine Wasserdämpfe mehr entwickeln, lässt man das kalte Oel aus einem höher gelegenen Behälter langsam durch den Boden von T^1 einströmen. Das heisse, leichtere Oel lässt man in Cylinder T^2 überfliessen, welcher inzwischen mit einer neuen Beschickung gefüllt worden ist. Nachdem das kalte Oel hinlänglich mit dem Holz in Berührung geblieben ist, wird die nicht aufgesogene Flüssigkeit abgelassen, um mit einer frischen Portion bei einer zweiten Operation auf's Neue verwendet zu werden. Was die Zeitdauer anbetrifft, während der die Schwellen im

---

1) Jahresbericht 1873 p. 868.

2) M. Boucherie, Compt. rend. LXXVIII p. 487; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 9 p. 428; Chemic. News 1874 XXIX Nr. 750 p. 164; American Chemist 1874 V Nr. 4 p. 142; Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 p. 311.

3) M. Boucherie, Compt. rend. LXXVIII p. 1758; Dingl. Journ. CCXIII p. 360; Polyt. Centralbl. 1874 p. 992; Württemberg. Gewerbebl. 1874 Nr. 39 p. 405.

4) Adolf Ott, Die Eisenbahn. Schweizer Wochenschrift für die Interessen des Eisenbahnwesens Bd. I Nr. 1 p. 4.

heissen Bade verbleiben müssen, so ändert sich dieselbe natürlich mit ihrem Wassergehalte sowol als mit der Natur der Imprägnationsflüssigkeit. Bei Anwendung von Kohlenwasserstoffen, die kein Wasser in gebundenem Zu-

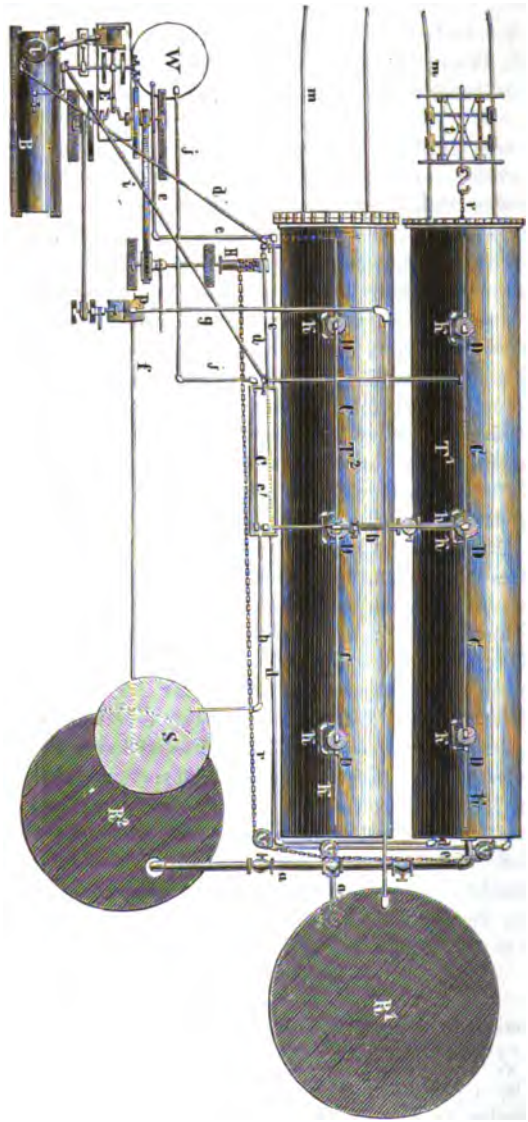


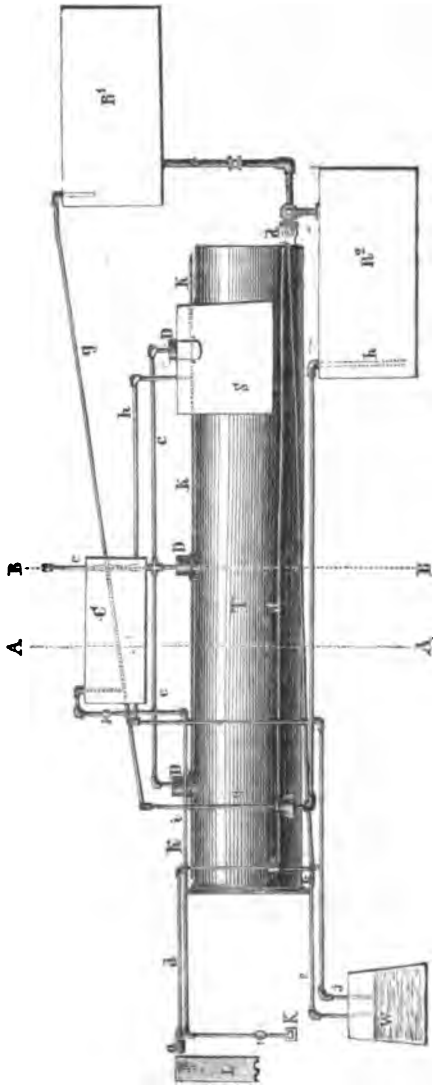
Fig. 76.

stande enthalten, ist es leicht, diese Zeitdauer zu bestimmen, während bei Verwendung wässeriger Imprägnationsflüssigkeiten, welche selbst Wasser im Dampfzustande abgeben, nur die nachherige Untersuchung des Holzes

Anhaltspunkte zur Festsetzung der erforderlichen Zeitdauer geben kann. Nach der Pelton'schen Methode imprägnirte Hölzer, welche Verf. Gelegenheit hatte, noch im vorigen Jahre an Ort und Stelle zu untersuchen, liessen verhältnissmässig wenig offene Poren mehr entdecken; ja, die conservirende Flüssigkeit konnte allenthalben mit Leichtigkeit in den centralen Theilen der Hölzer nachgewiesen werden.

Im Folgenden soll der betreffende Apparat nun näher beschrieben werden. Fig. 76 zeigt eine Horizontalansicht, Fig. 77 eine Seitenansicht. T^1, T^2 sind geschlossene Cylinder von leichtem Kesselblech von gewöhnlich 8 Fuss Durchmesser und 45 Fuss Länge. Beide sind mit hermetisch schliessenden gusseisernen Deckeln D^1 Fig. 78 und drei oben geschlossenen Domen D, D, D (Fig. 76 und 77) versehen. R^1 und R^2 sind Gefässe zur Aufnahme und zum Ablass der conservirenden Flüssigkeiten, und das beste Material für diese Behälter ist ebenfalls leichtes Kesselblech. Ihre Höhe beträgt 7 Fuss, ihr Durchmesser 15 Fuss. C stellt einen einfachen Condensationsbehälter von 4 Fuss Höhe und 11 Fuss Länge dar. S ist eine hölzerne Kufe zur Aufnahme des aus den Schwellen entweichenden Wasserdampfes und anderer aus den Cylindern T^1 T^2 entweichender flüchtigen Substanzen.

Fig. 77.



E ist eine Dampfmaschine, welche sowohl die nöthige Kraft für die Pumpen zu liefern hat, als auch dafür, die Schwellen in die richtige Position zu bringen. B zeigt einen Dampfkessel, welcher gleichfalls dazu dienen

kann, Dampf zur Erhitzung der Imprägnationsflüssigkeit zu liefern. P ist eine rotirende Pumpe zum Heben der Flüssigkeit von Kufe R^2 zu Kufe R^1. W zeigt einen Behälter zur Aufnahme des im Condensator C sich ansammelnden Wassers, sowie des in den horizontalen Röhren pp (Fig. 79) sich verdichtenden Dampfes. H (Fig. 76) ist eine Welle mit Seil r zur Bewegung des Waggons t, welcher die Beschickung enthält. v v sind Rollen, über die das Seil läuft. m m sind Schienen. a a repräsentiren Röhren, welche die Cylinder T^1 T^2 mit den oben näher bezeichneten Behältern R^1 R^2 verbinden. b (Fig. 76) ist ebenfalls eine die genannten Kessel durch ihre centralen Dome verbindende Röhre. Die Röhren c c dienen zur Leitung der Wasserdämpfe, die während der Behandlung des Holzes aus diesem entweichen, nach dem Condensator C, und e e führen das in den Heizröhren verdichtete Wasser fort. f f verbindet den Aufnahmebehälter R^2 mit der rotirenden Pumpe P, und Röhre g g letztere mit dem Ablassgefässe R^1. Röhre h steht mit dem Condensator C und Kufe S in Verbindung. i ist eine Röhre, welche dazu dient, Wasser von der Dampfpumpe K (Fig. 77 links) nach dem Condensator C und von hier aus in die unten perforirten Röhren k k zu leiten, um wenn nöthig, die Kessel plötzlich abzukühlen. j ist eine Abflussröhre, die den Condensator C mit dem Behälter W verbindet. L repräsentirt einen Dom, von welchem aus mittelst Röhre d d d nach Belieben Dampf nach den Heizröhren p p p geleitet werden kann.

Fig. 79.

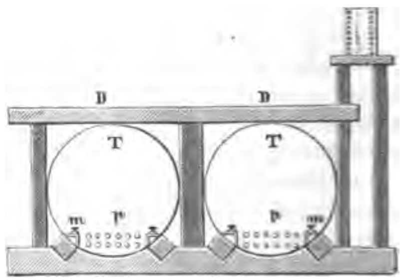


Fig. 78.

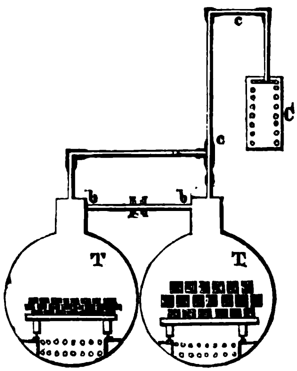


Fig. 80.

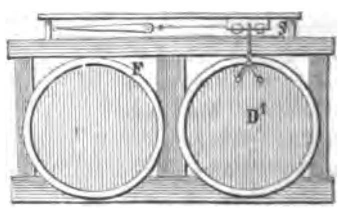


Fig. 78 zeigt eine Frontansicht der beiden Kessel. D^1 ist ein verzahnter Deckel, S^1 ein Rollwagen zum Bewegen dieses Deckels, F ist eine Flantsche. Fig. 79 zeigt einen Verticaldurchschnitt der Saturircylinder und des Condensators in der Ebene A A; m m sind die Schienen zur Führung

der mit den Schwellen beladenen Rollwagen, *p p* sind Heizröhren. Fig. 80 repräsentirt einen Durchschnitt der Cylinder in der Ebene *B B*, somit durch die centralen Dome und Condensator *C*. *c c* ist eine den Wasserdampf der Schwellen nach diesem letztern führende Röhre. *b b* ist eine Röhre zur Leitung der Saturirungsflüssigkeit von einem Cylinder in den andern.

Der Gang der Operation erklärt sich nach diesem von selbst. Nachdem nämlich ein Cylinder mit den Schwellen beschickt und geschlossen worden ist, lässt man Oel, resp. Chlorzink von R^1 einströmen. Hierauf wird der Inhalt erhitzt. Die flüchtigen Produkte entweichen durch Röhre *c* nach dem Condensator, welcher mittelst Pumpe *K* mit kaltem Wasser versehen wird. Die verdichteten Produkte werden nach Kufe *S* geleitet. Während dieser Operation wird der andere Cylinder beschickt, und nachdem die erste Beschickung hinlänglich mit dem heissen Imprägnationsmaterial in Contact gewesen ist, lässt man dieses auf Eingangs erwähnte Weise (Deplacirung der heissen Saturirungsflüssigkeit mit solcher von gewöhnlicher Temperatur) in den zweiten Cylinder überströmen, dessen Inhalt nun ebenfalls auf eine höhere Temperatur gebracht wird. Inzwischen dringt im nebenanstehenden Cylinder die kalte Flüssigkeit in die Poren des Holzes ein, um zur Zeit, wenn die zweite Beschickung für die nämliche Operation bereit ist, als fertig behandeltes Material aus dem betreffenden Raum entfernt werden zu können. Die Vorzüge dieser Imprägnationsmethode lassen sich in Folgendem zusammenfassen: 1) Continuirlichkeit der Operation, 2) Vermeidung hydraulischen Druckes und 3) Möglichkeit der Behandlung von noch grünem Holze.

Zum Conserviren von Holz, welches der Feuchtigkeit ausgesetzt ist, namentlich Eisenbahnschwellen, empfahl Hubert[1]) in der Pariser Akademie (! d. Red.) lange und dünne eiserne Nägel mit breiten, flachen Köpfen hinein zu schlagen. Legt man so vorgerichtetes Holz in die Erde, so rosten die Nägel, und der Rost verbreitet sich gleichmässig und dauerhaft durch das Holz und schützt dasselbe. Hubert will durch dieses Mittel Hölzer, welche in feuchte Erde gelegt waren, fast 15 Jahre lang unversehrt erhalten haben. (Kaum glaublich! Die Arbeiten von Kuhlmann[2]) lehren das Gegentheil, Cellulose wird durch Eisenoxyd zerstört. d. Red.)

T. J. Denne und A. Hentschel[3]) liessen sich (für England) ein Verfahren das Appretiren von Geweben patentiren. Das Gewebe wird in eine heisse Lösung von Caseïn (in Ammoniakwasser), zu welcher Glycerin und zuweilen auch Oel und Seife zugesetzt worden sind, getaucht, darin bis zum Abkühlen des Bades gelassen, dann ausgepresst, getrocknet und in eine der üblichen Beizen gebracht.

Zum Unverbrennlichmachen von Holz, Gazestoffe, Decorationsleinwand etc. verwenden J. Kreittmayr (Gypsformator am

---

1) Hubert, Compt. rend. LXXVIII p. 112; Chemic. News 1874 XXIX Nr. 759 p. 262; Dingl. Journ. CCXII p. 529; Polyt. Centralbl. 1874 p. 727; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 348.

2) Vergl. Jahresbericht 1859 p. 241; 1860 p. 257; 1861 p. 174.

3) T. J. Denne und A. Hentschel, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 602; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 198.

k. Nationalmuseum in München) und F. Walz[1]) (in Pforzheim) ein Mittel von noch geheim gehaltener Zusammensetzung, welches bei Proben im k. Hoftheater und in der k. Erzgiesserei in München höchst günstige Resultate ergeben hat. Nach dem Zeugniss des Inspectors der Erzgiesserei, Ferd. v. Miller, verkohlten die mit dem chemischen Mittel imprägnirten oder mehrmals bestrichenen Gaze- oder Leinwandstücke nur an jenen Stellen, welche mit dem Feuer direct in Berührung kamen, gaben aber der Flamme nicht die geringste Nahrung. Dünne Hölzer und Holzspäne, die zweimal mit Petroleum bestrichen waren, verkohlten nur an der äussersten Schichte, ohne dass sich überhaupt eine Flamme entwickelte. Auch wurden grössere, mit demselben Mittel imprägnirte und überstrichene Holzstücke einem in einer Sandgrube angefachten mächtigen Feuer ausgesetzt, und zeigte sich nach dem Erlöschen der Flammen die Oberfläche dieser Hölzer nur einige Linien tief verkohlt, während der innere Kern beim Spalten derselben mittelst einer Axt noch die ursprüngliche Zähigkeit und Frische zeigte.

Literatur.

1) Maxime Paulet, Traité de la conservation des bois, des substances alimentaires, et de diverses matières organiques. Paris 1874. Bauday.

2) M. Rottier (Ingenieur industriel, répétiteur à l'Université de Gand) Recherches sur la conservation du bois au moyen des sels de cuivre. Gand 1874.

In der sehr beachtenswerthen Abhandlung über die Präservirung des Holzes durch Kupfersalze, zeigt der Verf., dass schwefelsaures Cuprammon das Holz am vollständigsten und am längsten conservirt.

---

1) J. Kreittmayr und F. Walz, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 418.

VIII. Gruppe.

Leucht- und Heizstoffe.

a) *Beleuchtung.*

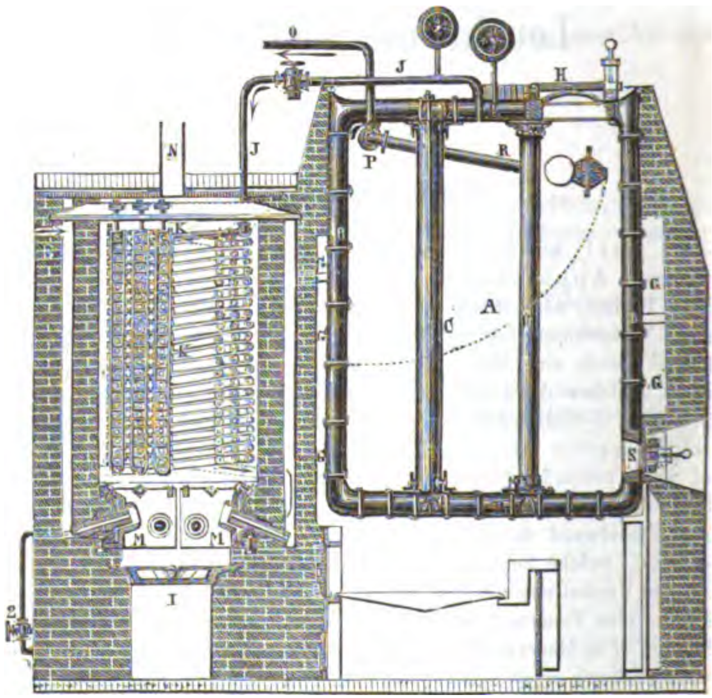
Talg und fette Säuren.

Ad. Ott[1]) schilderte einen von Lockwood und Everett vorgeschlagenen Apparat zum Talgausschmelzen. Derselbe besteht aus zwei Theilen, nämlich aus dem Ausschmelzkessel (Fig. 81) und aus einem Ofen zur Verbrennung der sich entwickelnden Gase und Dämpfe; Kessel und Ofen sind durch eine Röhre *J* mit einander verbunden. Der Kessel oder Digestor, welcher das auszulassende rohe Fett aufnimmt, besteht aus einem dampfdichten cylindrischen Behälter *A* von Kesselblech, welcher mit einem Mantel *B* umgeben ist. Zur Erzielung einer grösseren Festigkeit — der Kessel muss beiläufig 7 Atmosphären hydraulischen Druck ertragen können — sind die Kesselböden durch Zugstangen *DD* und der Mantel mit der inneren Kesselwand durch Stehbolzen verbunden; auch tragen die Dampfröhren *C*, *C*, welche zunächst zur gleichmässigen Erhitzung der Fettmasse dienen, zur Versteifung des Kessels bei. Unterhalb des auf Füssen ruhenden Kessels ist eine Feuerung angebracht, von welcher aus die Verbrennungsgase durch Züge *G* im Mauerwerk eine möglichst grosse Kesseloberfläche bestreichen, und zuletzt durch einen Schornstein abziehen. Die Füllung des Ausschmelzkessels erfolgt durch das Mannloch *H*, das Ausziehen der häutigen Rückstände, der sogenannten Grieben, durch die Oeffnung bei *S*. Zum Ausschöpfen des flüssigen Fettes dient die um einen Drehring *P* drehbare Röhre *R*, an deren Ende ein Seiher angebracht ist, um das Mitreissen der fremden Theile zu verhüten. Mit *R* communicirt das Ablassrohr *O*, von welchem die Fettflüssigkeit durch den im Kessel *A* herrschenden Druck nach beliebigen Orten hinbefördert werden kann. Die beim Ausschmelzen des rohen Fettes sich bildenden Gase und Dämpfe entweichen durch das Verbindungsrohr *J*

1) Ad. Ott, Dingl. Journ. CCXIII p. 493; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1554.

nach dem Argand-Ofen, wie die Patentinhaber den Verbrennungsapparat benennen; hier durchziehen die Gase zunächst das erhitzte Röhrensystem *K* und treten unten durch vier im Kreise symmetrisch angeordnete Brenner *M* aus, wo sie mit atmosphärischer Luft gemischt, entzündet und verbrannt werden. Die Verbrennungsgase bestreichen beim Aufwärtssteigen die Röhren *K* und entweichen durch den Kamin *N*. Die zur Verbrennung dienliche atmosphärische Luft strömt im oberen Theil des Ofens bei *E* in eine im Mauerwerk ausgesparte Luftkammer, um sich hier zu erwärmen und unten in die Brenner

Fig. 81.



M einzutreten. Um den Zug im Kessel zu befördern, führt ein Röhrchen *Q* erhitztes und gespanntes Gas in den Raum unterhalb des Rostes *I*.

Nach der gegebenen Beschreibung ist die Behandlung des Apparates mit wenigen Worten zu erledigen. Nachdem man den Kesselmantel *B* bis zum höchsten Punkt der Feuerzüge mit Wasser gefüllt und den Kessel angeheizt hat, beschickt man den Digerator *A* mit dem auszulassenden Fett, trägt jedoch vorher Sorge, den Abzugsseiher *R* in seiner höchsten Lage festzustellen. Nach dem Schliessen des Füllloches heizt man auch den Argand-Ofen an. Sobald sich nun am Kesselmanometer ein mässiger Druck zu er-

kennen gibt, öffnet man den Hahn im Ausflussrohr J, und die Gase und Dämpfe finden ihren Ausweg nach dem Verbrennungsofen, welcher in der Zwischenzeit die genügende Hitze erreicht haben muss, um ein vollkommenes Verbrennen der unangenehm riechenden Dämpfe zu sichern. Beim Ausschmelzen des Talges soll man die Dampfspannung im Kesselmantel nicht über 4 Atmosphären und den Druck im Digerator nicht über $2^1/_2$ Atmosphären steigern. Durch eine Ablassröhre kann man von Zeit zu Zeit Proben aus dem Kessel ziehen, um den Moment des vollendeten Ausschmelzens zu erkennen. Sollen die Rückstände als Futter verwendet werden, so trocknet man sie im Kessel selbst bei schwach angeheiztem Argand-Ofen über Nacht. Die Vorzüge des beschriebenen Apparates liegen hauptsächlich in der vollkommenen Zerstörung der gesundheitsschädlichen Dämpfe und in der Sicherheit des Apparates gegen Explosion, indem die Fettmasse im Digerator nur allmälig in's Schmelzen gerathen kann. Der Fassungsraum des Digerators ist für gewöhnlich auf 15,000 Pfund berechnet. Ueber die Wirksamkeit des Apparates liegen von der New-Yorker Sanitätsbehörde sowie von Fabrikanten die günstigsten Zeugnisse vor. Bezüglich der europäischen Patente ertheilt Verfasser auf bezügliche Anfragen bereitwilligst Auskunft.

Kuhn[1]) liess sich (für Frankreich) ein Brevet auf das Auslassen des Talges mittelst Dampf ertheilen.

K. Birnbaum[2]) stellt Versuche an über den Gehalt der bei verschiedenen Fettzersetzungsmethoden erhaltenen Fettsäuregemische an Neutralfett. Da diese Untersuchungen ausgeführt wurden, während die Proben liefernde Fabrik bei Carlsruhe ein älteres Verfahren der Fettzersetzung durch das von J. C. A. Bock[3]) angegebene ersetzte, sind die unten mitgetheilten Zahlen geeignet, einen Beitrag zu liefern zur vergleichenden Beurtheilung verschiedener Fettzersetzungsmethoden. Das ältere Verfahren der Fabrik bestand darin, dass das ausgelassene Fett mit Wasser in ein dickwandiges Kupfergefäss eingeschlossen und das Gemisch durch directe Heizung so stark erhitzt wurde, dass im Inneren des Apparates ein Druck von etwa 14 Atmosphären herrschte. Das Fett wurde bei Gegenwart von Wasser diesem hohen Drucke zuerst 7—10 Stunden ausgesetzt, dann zur Entfernung des frei gewordenen Glycerins gewaschen und darauf, wenn nöthig, nochmals derselben Behandlung im Zersetzungsapparate unterworfen. Als die Untersuchungen des Verf. ergeben hatten, dass in dieser Weise eine vollständige Spaltung der Fette in Fettsäuren und Glycerin nicht zu erreichen sei, beschlossen die Besitzer der Fabrik, diese alte Methode, welche auch nicht ohne Gefahr durchzuführen war, durch die Bock'sche Methode, bei welcher die Zersetzung der Fette durch Schwefelsäure ohne Anwendung von Druck bewirkt wird, zu ersetzen. Die unten mitgetheilten

1) Kuhn, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 11 p. 525.
2) K. Birnbaum, Dingl. Journ. CCXIV p. 56; Polyt. Centralbl. 1875 p. 198; Chem. Centralbl. 1874 p. 742.
3) Jahresbericht 1872 p. 835; 1873 p. 871.

Zahlen zeigen, dass dieses neue Verfahren mit Recht dem älteren vorgezogen wird. Der Verf. erhielt die Fettsäuregemische zur Untersuchung, nachdem ihnen durch systematisches Auswaschen mit Wasser alles Glycerin entzogen war. Die Fettsäuren waren, in Tafeln erstarrt, zum Pressen bereit, enthielten also wesentlich Stearinsäure, Oelsäure und etwa vorhandenes Neutralfett. Directe Versuche zeigten dem Verf., dass durch Kochen mit Wasser den Gemischen kein Glycerin mehr entzogen werden konnte.

Die Prüfung auf Neutralfette wurde in folgender Weise ausgeführt. Eine abgewogene Menge der Substanz wurde zunächst bei 100° getrocknet, sodann in einem tarirten Glase mit reinem Aetzkali und Wasser in der Wärme verseift. Die immer erhaltene klare Seifenlösung wurde darauf mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, und die abgeschiedenen Fettsäuren in bekannter Weise durch Zusatz einer abgewogenen Menge von Wachs gesammelt und unter Beobachtung aller nöthigen Maassregeln ihrem Gewichte nach bestimmt. Die von dem Fettsäurekuchen getrennte Lösung wurde mit Kaliumcarbonat neutralisirt, im Wasserbade zur Trockne verdampft, dem Rückstande das etwa vorhandene Glycerin durch absoluten Alkohol entzogen, die alkoholische Lösung zur Trockne verdampft, und der Trockenrückstand nochmals mit absolutem Alkohol behandelt. Der beim Verdampfen der hierbei erhaltenen Lösung bleibende Rückstand wurde, bei 100° getrocknet, ebenfalls gewogen. Er erwies sich immer als reines Glycerin. Aus dem gefundenen Gewichte des Glycerins berechnete der Verf., indem er annahm, dass das Glycerin an Stearinsäure gebunden sei, die demselben entsprechende Menge von Neutralfett nach der Gleichung $C_8H_8O_3 + 3C_{18}H_{36}O_2 = C_3H_5(C_{18}H_{35}O)_3O_3 + 3H_2O$, nach welcher 92 Gewichtstheile Glycerin 852 Gewichtstheile Stearin binden und 890 Gewichtstheile Tristearin liefern. Die Analysen wurden mit je ca. 6 bis 8 Grm. Fettsäure ausgeführt.

I. Fettsäuregemisch aus inländer Talg, 10 Stunden lang im Zersetzungsapparate bei einem Druck von 14 Atmosphären behandelt.

II. Fettsäuregemisch aus New-Yorker Stadtfett, 7 Stunden lang eben so behandelt.

III. Dasselbe Fett, wie unter II, zwei Mal zersetzt.

IV. Nach Bock's Methode dargestellte Fettsäuren.

	I.	II.	III.	IV.
Wasser	0,26	0,38	0,41	0,42
Neutralfett	10,90	14,37	13,08	—
Freie Fettsäuren . .	88,57	85,17	86,44	99,53
Asche	—	—	—	0,03
	99,73	99,92	99,93	99,98

Aus den unter I, II und III aufgeführten Zahlen ergiebt sich zunächst, dass unter den in der Technik gegebenen Verhältnissen eine vollständige Zersetzung der Fette nach der oben angegebenen älteren Methode nicht zu erreichen ist. Sodann folgt aber auch, dass die Zersetzung der Fette eine ungleichmässige ist. In der ersten Periode der Zersetzung schreitet die

Spaltung der Neutralfette viel schneller vorwärts, als in den späteren Perioden. In den ersten 7 Stunden waren von dem New-Yorker Stadtfett etwa 86 Proc. zersetzt, in den zweiten 7 Stunden nur noch wenig über 1 Proc. Aus dem nach der Bock'schen Methode dargestellten Fettsäuregemisch konnte der Verf. keine Spur von Glycerin isoliren; dasselbe erwies sich also als vollständig frei von Neutralfett.

Um die Kuchen von Rohstearin von der Oelsäure zu befreien, behandelt man dieselben nach einem englischen auf den Namen A. M. Clark[1]) (für E. Deiss in Marseille) genommenen Patent, anstatt wie üblich, sie heiss zu pressen, mit Schwefelkohlenstoff. Heeren[2]) (in Hannover) bringt eine Mittheilung über die Fabrikation der Stearinsäure. Eine der unangenehmsten Seiten der Stearinfabrikation liegt in der Abscheidung der Oelsäure von den festen Säuren mittelst der kalten und nachher der warmen Presse, besonders der letzteren. E. Deiss hat nun vorgeschlagen[3]), „die Fettmasse vor dem Pressen mit 20 Proc. Schwefelkohlenstoff zu vermischen. Durch diesen Zusatz wird die Oelsäure so verdünnt, dass sie sich durch einmaliges Kaltpressen hinreichend beseitigen lässt. Aus der abgepressten Oelsäure lässt sich der Schwefelkohlenstoff durch Destillation leicht wieder gewinnen. So glücklich und naheliegend diese Idee immer sein mag, so ist dabei nur nicht berücksichtigt, dass bei der unvermeidlichen Manipulation, dem Einlegen in die Presstücher und dem Ausnehmen aus denselben, bei der ausserordentlichen Flüchtigkeit des Schwefelkohlenstoffs ein beträchtlicher Theil desselben unvermeidlich verloren gehen würde, und dass die mit der Arbeit beschäftigten Leute das beständige Einathmen der Schwefelkohlenstoffdämpfe nur kurze Zeit vertragen würden. Ist aus diesen Gründen der Deiss'sche Vorschlag unausführbar, so liegt es wohl sehr nahe, dem Schwefelkohlenstoff eine andere, weniger flüchtige und beim Einathmen weniger nachtheilig wirkende Substanz, nämlich den Petroleumäther, zu substituiren, welches Mittel dem Verf. als in hohem Grade der Prüfung in den Stearinfabriken würdig erscheint.

Boggan[4]) bedient sich (nach einem französischen Brevet) zur Fabrikation der Stearinkerzen eiserner Gussformen, die inwendig mit Hartzinn (*étain dur*) überkleidet sind.

Desinficirendes Leuchtmaterial stellt A. E. Webb[5]) (in London) auf folgende Weise dar. Talg, Stearin, Petroleum etc. wird mit einer kleinen Menge Chlorjod vermengt. Die genannten Stoffe so zubereitet, üben während ihre Verbrennung eine desinficirende Wirkung aus.

1) A. M. Clark, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1030.

2) Heeren, Mittheil. des Gewerbevereins für Hannover 1874 p. 144; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1246; Chem. Centralbl. 1874 p. 488.

3) Jahresbericht 1873 p. 874.

4) Boggan, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 6 et 7 p. 336.

5) A. E. Webb, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 743.

Wachs.

Ch. Mène[1]) bespricht die Verfälschung des Bienenwachses mit japanischem Wachse und sagt, dass man nur durch die Dichte[2]), und keineswegs durch den Erstarrungs- und Schmelzpunkt diese Verfälschung nachweisen könne, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

	Dichte.	*Schmelz-punkt.*	*Erstarrungs-punkt.*
Japanisches Wachs	1,002	52—54°	45—46°
Bienenwachs	0,969	64—65°	63—64°
„ gemischt mit 50 Proc. jap. Wachs	0,935	64—65°	61—62°
„ „ „ 60 „ „ „	0,927	64—65°	61—62°
„ „ „ 65 „ „ „	0,907	64—65°	61—62°
„ „ „ 70 „ „ „	0,904	63—64°	61—62°
„ „ „ 75 „ „ „	0,901	63—64°	62—63°
„ „ „ 80 „ „ „	0,887	63—64°	62—63°
„ „ „ 90 „ „ „	0,851	63—64°	62—63°

Paraffin und Petroleum.

M. Albrecht[3]) liefert eine eingehende Schilderung der Braunkohlen-Mineralöl-Industrie in der Provinz Sachsen, welche die im vorigen Jahresberichte[4]) veröffentlichte Uebersicht von B. Hübner über den nämlichen Gegenstand in vieler Hinsicht ergänzt. Die reinste Art der Schweelkohle — so nennt man bekanntlich die zur Verarbeitung auf Theer geeignete Braunkohle, zur Unterscheidung von der Brennkohle — ist frisch gefördert von schmieriger Beschaffenheit und hellgelber Farbe und enthält bis 70 Proc. Wasser; lufttrocken ist sie fast weiss, von erdigem, mattem Bruche und sehr geringem specifischen Gewicht. Sie schmilzt bei 150 bis 200° C. zu einer schwarzen, sich aufblähenden Masse zusammen, ist leicht entzündlich und brennt mit weisser, russender Flamme und unter Verbreitung eines milden, brenzlichen Geruches fort. Eine solche Kohle giebt pro Tonne 50 bis 60 Pfd. eines reinen, leichten Theeres, der sich ohne Schwierigkeit zu den besten Solarölen und zu Paraffin verarbeiten lässt. Dieser hohen Ausbeute erfreut sich jedoch keine Fabrik; denn die weissen Kohlen kommen nie in zusammenhängenden Flötzen, sondern nur vereinzelt im Ausgehenden oder in Nestern im Hangenden des Flötzes und so auch nur in

1) Ch. Mène, Compt. rend. LXXIX p. 1544; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 6 et 7 p. 330; Chemic. News 1874 XXX Nr. 765 p. 42; Dingl. Journ. CCXIV p. 87.

2) Vergl. Jahresbericht 1858 p. 553; 1861 p. 648; 1863 p. 670; 1864 p. 662; 1866 p. 661; 1867 p. 713; 1872 p. 839.

3) M. Albrecht, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1874 XVII p. 577; Polyt. Centralbl. 1874 p. 449.

4) Jahresbericht 1873 p. 888 (vergl. ferner Jacobi, Jahresbericht 1870 p. 714).

wenigen Gruben des Bezirkes vor. Je dunkler die Farbe, je höher das specifische Gewicht, je schwerer schmelzbar und entzündlich die Kohle ist, einen um so geringeren Theergehalt von geringerer Beschaffenheit besitzt sie in der Regel; immer aber ist das Kennzeichen einer Schweelkohle von mittlerer Güte, die pro Tonne 20 bis 40 Pfd. eines leichten, möglichst harz- und kreosotfreien Theeres giebt, das Fehlen jeder Structur, die lehmgelbe bis rostbraune Farbe, die fettige Beschaffenheit im feuchten, die magere, erdige Beschaffenheit im trockenen Zustande. Die günstigst situirten Schweelereien arbeiten jetzt mit 30 bis 38 Pfd., die übrigen mit 20 bis 30 Pfd. Ausbeute. Die besten Schweelkohlen finden sich in einer Mächtigkeit von $^1/_2$ bis 4 Lachtern (1 Meter bis 8,4 Meter), in der Regel als integrirender Bestandtheil eines mächtigeren Braunkohlenflötzes, in den Ablagerungen, die sich aus der Gegend von Weissenfels mit mannichfaltigen Unterbrechungen bis Zeitz erstrecken; Theer von mittlerer Beschaffenheit, aber in geringerer Menge, geben die Kohlen aus einzelnen Gruben bei Osterfeld, zwischen Zeitz und Naumburg, bei Rossbach, nordwestlich von Weissenfels, bei Rattmannsdorf und Dörstewitz, westlich von Merseburg, und bei Zscherben, Köchstedt, Langenbogen, Teutschenthal und Röblingen, sämmtlich in der Richtung von Halle nach den Mansfelder Seen zu gelegen. Alle an den genannten Fundorten geförderten Kohlen haben zur Decke Kies, Sand oder sandigen Lehm. Braunkohlen von heller Farbe, welche unter Thon oder im Thon eingebettet liegen, geben zwar auch stellenweise eine reichliche Theerausbeute; aber diese Kohlen sind so sauerstoffreich, dass die Theere wegen starker Beimengungen von Kreosot und Brandharzen ein ungemein hohes specifisches Gewicht, in der Regel zwischen 0,880 und 0,910, haben, während Theere von mittlerer Güte 0,840 bis 0,860, selten bis 0,870 wiegen. Derartige schwere Theere können mit den jetzigen Hilfsmitteln nicht mehr auf brennbare Mineralöle, wohl aber auf Paraffin verarbeitet werden. Da nun einerseits die wasserstoffreichen Schweelkohlen, welche bei der trockenen Destillation wenig schwere Zersetzungsprodukte geben, immer seltener werden, und die jetzt bekannten Lager derselben voraussichtlich nur noch circa 50 Jahre ausreichen werden, andererseits aber knorpelige Braunkohlen, die mit Erfolg auf Paraffin und schwere Oele verarbeitet werden könnten, noch in grossem Reichthume in der Erde geborgen sind, so wird es Aufgabe der Industrie werden müssen, diese schweren Oele entweder durch vervollkommnete Einrichtungen in Brennöle zu verwandeln, oder ihnen in der Gas- und Schmiermaterial-Technik einen weiteren Absatz zu verschaffen. In der „Georgshütte" bei Aschersleben werden jetzt schon Knorpelkohlen verarbeitet, und dieselben geben pro Tonne circa 59 Pfd. Theer.

Der erste Process der Paraffin- und Mineralöl-Fabrikation, die Darstellung des Theeres aus den Kohlen, besteht in der trockenen Destillation derselben. Obgleich die hierzu dienenden Apparate in den letzten 10 Jahren bedeutende Verbesserungen erfahren haben, erzielt man doch auch heute im grossen Betriebe nur etwa 60, im günstigsten Falle 70 Proc. von der theoretischen, d. h. der im Kleinen mit geeigneten Apparaten gewinnbaren Theerausbeute, indem die entweichenden Produkte sich zum Theil in permanente

Gase verwandeln. Man unterwirft die Kohlen nach zwei verschiedenen Systemen der trockenen Destillation. Das eine, ältere, bedient sich liegender, ovaler, gusseiserner Retorten, die bei einer Wandstärke von 30 bis 40 Millim. und einer lichten Breite von 730 bis 890 Millim., 235 bis 340 Millim. hoch und 2,5 bis 3,0 Meter lang sind. Dieselben sind vorn durch einen anzulegenden Deckel, den man mittels Bügel und Keilen befestigt, zu verschliessen; an der hinteren Oeffnung führt ein allmälig bis auf 160 bis 315 Millim. sich verengendes, mit einem Abschlussventile versehenes knieförmiges Abgangsrohr in ein gemeinschaftliches Sammelrohr. 12 bis 24 solche Retorten werden zu gleicher Zeit in einem Ofen durch Querfeuer geheizt und senden ihre Gase in das gemeinschaftliche Sammelrohr, von wo sie nach Passirung eines Sammelkastens durch ein System liegender oder stehender Eisenblechröhren streichen, um durch die kühlende Einwirkung der Luft sich zu condensiren und als Theer in das Sammelbassin zurück zu fliessen. Eine 2,82 Meter lange und etwa 0,78 Meter breite Retorte schweelt in 24 Stunden etwa 5 Hektoliter ($2^1/_4$ Tonne) Kohlen ab, welche man von 6 zu 6 oder von 8 zu 8 Stunden in den verhältnissmässigen Mengen in die Retorte giebt und auf dem Boden derselben zu einer gleichmässigen, etwa 50 Millim. hohen Schicht ausbreitet. Bei jeder frischen Füllung, welche durch Hineinwerfen zur vorderen Oeffnung geschieht, muss der von der letzten Füllung zurückgebliebene Koks entfernt, und während des Beschickens muss die Retorte durch Schliessen des hinteren Ventiles von dem Sammelrohre abgesperrt werden.

Das *zweite* neuere System der Theerschweelerei, welches von Rolle eingeführt wurde, ist ein continuirlich arbeitendes; man wendet hier anstatt der horizontalen Retorten verticale gusseiserne Cylinder an. Dieselben werden in einer Höhe von 3,75 bis 5 Meter bei einem Durchmesser von 0,94 bis 1,88 Meter angefertigt; sie haben in ihrem Innern ein System von vertical über einander liegenden Ringen mit glockenförmiger, nach aussen schräg abfallender Wandung, die je nach der Dimension des Cylinders 105 bis 235 Millim. hoch und entweder an einer durch den Cylinder gehenden Mittelaxe mittels Stegen befestigt sind oder sich so auf einander legen, dass sich eine obere Glocke mittelst einiger Knaggen auf den Rand der darunter liegenden stützt. Es bildet sich so innerhalb des Hauptcylinders ein zweiter cylindrischer Raum, welcher durch die zwischen den Glocken befindlichen Lücken mit der ihn concentrisch umgebenden Luftschicht, der sogenannten Schweelschicht, in Communication steht. Der Durchmesser der Glocken wird so gewählt, dass diese Luftschicht eine Weite von 50 bis 90 Millim. behält. Unten verläuft der Cylinder in einen Konus, der in der Regel etwas über den vierten Theil der Cylinderhöhe hat; dieser Konus communicirt durch seine untere Oeffnung mit einem cylindrischen Kasten, welcher 1 bis 2 Hektoliter fasst und durch Schieber nach oben von dem Konus abgeschlossen und nach unten entleert werden kann. Der innere cylindrische Raum wird oben mit einem Glockenhute zugedeckt, und auf diesen die Kohle aufgeschüttet, welche nun zwischen Cylinder- und Glockenwandung hinab rutscht. Die Cylinderwände, welche der grösseren Haltbarkeit wegen von aussen mit Chamotte umkleidet sind, werden durch um sie herum gehende Feuerzüge zur Roth-

gluth erhitzt; die an ihnen entlang gehenden Kohlen schweelen ab, die Gase treten in den Raum innerhalb der Glocken, und von hier werden sie durch zwei zweckmässig angebrachte Abzugsrohre in das Sammelrohr und die Condensation geführt. Ein vor der letzteren aufgestellter Exhaustor beschleunigt die Entfernung der Gase. Der abgeschweelte Koks sammelt sich in dem unteren Konus und wird in Zwischenräumen von einer bis zwei Stunden durch Oeffnen des Schiebers in den Sammelkasten gelassen und von da weggeschafft. Zu gleicher Zeit rutscht dann von dem über dem Cylinder liegenden Kohlenhaufen frische Kohle nach. Bei dem Ziehen der Koks in den Kasten wird das Ausgangsrohr des Cylinders durch eine Drosselklappe von dem Sammelrohre abgesperrt. Ein Cylinder von 5 Meter Höhe und 1,88 Meter Durchmesser schweelt in 24 Stunden etwa 44 Hektoliter (20 Tonnen) Kohle ab. In neuester Zeit hat Rolle die eisernen Cylinderwände durch gemauerte Chamottewände ersetzt und bis jetzt auch mit diesen Apparaten die besten Erfolge erzielt.

Die mechanischen Vortheile dieser Schweelmethode gegen die erstere sind augenscheinlich; man braucht bei derselben die Cylinder nur alle $1^1/_2$ bis 3 Monate einer nur kurze Zeit in Anspruch nehmenden Reinigung zu unterwerfen, um dann wieder ununterbrochen fortarbeiten zu können. Da nie äussere Luft, ausser der wenigen durch die Kohle eingeführten, in den Apparat kommt, so umgeht man die oxydirende und abkühlende Wirkung derselben; in Folge dessen sind Cylindertheere weit freier von Oxydationsprodukten, als Retortentheere, demgemäss auch specifisch leichter, und bedürfen zu ihrer Darstellung weit weniger Feuerkohlen, als letztere. In der Regel braucht man bei Retortenbetrieb auf 1 Tonne Schweelkohle $^3/_4$ bis 1 Tonne Feuerkohle, bei Cylinderbetrieb nur $^1/_2$ bis $^3/_4$ Tonne. Cylinder sind jedoch nicht in allen Fällen den Retorten vorzuziehen; denn bei allen Vortheilen jener bekommt man doch erfahrungsmässig aus diesen bei rationell geleitetem Betriebe auf die Tonne Kohle einige Pfunde Theer mehr, welcher, wenn auch specifisch schwerer, doch eine höhere Paraffinausbeute giebt, als der Cylindertheer derselben Kohle; und diese möglichst hoch zu bringen, ist gerade die Aufgabe der heutigen Mineralöl-Industrie. Man kann deshalb nicht durchweg dem einen Systeme unbedingt den Vorzug vor dem anderen einräumen. Welches System in einem bestimmten Falle zu wählen ist, hängt von localen Verhältnissen, wie vor Allem von der Beschaffenheit der Schweelkohle, von der Feuerkohle und von den am Platze herrschenden Arbeiterverhältnissen, ab. In der Regel wird man magere, theerarme, schwer abzutreibende Kohlen mit Vortheil in Cylindern, fette, theer- und paraffinreiche Kohlen in Retorten verarbeiten, wenn in letzterem Falle die Beschaffung guter Feuerkohle und williger Arbeitskräfte möglich ist.

Abweichend von beiden Methoden ist diejenige, nach welcher Ramdohr[1]) in Aschersleben seine oben schon erwähnte hohe Theerausbeute erzielt. Daselbst werden die Kohlen in einer 13 bis 15 Hektoliter (6 bis 7 Tonnen) haltenden Retorte mit überhitzten Wasserdämpfen abgeschweelt, und die entweichenden

---

1) Jahresbericht 1869 p. 693.

Gase durch Wasserkühlung verdichtet. Mit den Kohlen des Weissenfels-Zeitzer Revieres hat man jedoch mittelst dieser Methode keine brauchbaren Resultate erzielen können.

Der Theer kommt aus den Schweelereien zur Rectification und Reinigung in die Raffinerien. Er wird, nachdem er vollständig wasserfrei gemacht ist, in gusseisernen, 35 bis 50 Centner haltenden Blasen der Destillation unterworfen, und das Destillationsprodukt durch Wasserkühlung condensirt. Es tritt hier eine Scheidung in Rohöle und Rohparaffinmasse ein, letztere ein Gemisch von schweren Oelen mit in denselben gelöstem Paraffin. Die Paraffinmasse wird in mit Blei ausgelegten hölzernen oder eisernen Gefässen mittelst eines hindurch geleiteten Luftstromes mit 4 bis 6 Proc. englischer Schwefelsäure durchgemischt, welche die sie verunreinigenden Brandharze aufnimmt und nach geschehener Operation abgelassen wird. Eine reine, wenig Harze enthaltende Paraffinmasse kann nun der Krystallisation überlassen werden; sehr unreine und harzreiche Massen dagegen destillirt man nochmals, ehe man sie in Kühlräume bringt. Reine Cylindertheere säuert man vor der Destillation, und lässt die Rohparaffinmasse direct von der Theerblase in die Krystallisationsgefässe laufen. Die heraus krystallisirten Paraffinschuppen werden mittelst Hindurchdrückens durch eine Filterpresse (in der Zuckerfabrikation unter dem Namen „Schlammpresse“ bekannt) und eines nochmaligen Pressens in stehenden hydraulischen Pressen von dem schwereren Oele befreit; die trockenen Kuchen werden dann durch zweimaliges Zusammenschmelzen mit Photogen, dem leichtesten und reinsten der Braunkohlen-Mineralöle, und zweimalige Pressung unter einem Drucke von 200 bis 300 Atmosphären gereinigt, durch anhaltende Behandlung mit gespannten Wasserdämpfen von dem noch anhaftenden leichten Oele befreit, mit Thierkohle zusammengerührt, durch Papier filtrirt und zu Blöcken, Tafeln oder Kerzen vergossen. Die Rohöle und die von den Rohschuppen abgepressten Oele werden in den oben erwähnten Mischgefässen mit Natronlauge von dem Kreosot, mit Schwefelsäure von den Harzen befreit, rectificirt, nochmals mit Chemikalien gemischt und abermals destillirt. Neben den bei jeder Fraction wieder sich trennenden Paraffinmassen, welche ähnlich wie die erste Paraffinmasse zu fertigem, aber weicherem Paraffin verarbeitet werden, resultiren schliesslich das Photogen und Solaröl; durch Abblasen mit Wasserdampf gewinnt man das zur Paraffinreinigung gebrauchte leichteste Oel, auch Benzin genannt. In einigen Fabriken wird das fertige Solaröl, damit es mehr Glanz und Haltbarkeit erhalte, nochmals gelaugt und durch Salz filtrirt, in anderen das leichtere gesäuert und gewaschen, um dann, heller und geruchloser geworden, als deutsches Petroleum in den Handel zu gehen.

Gutes Solaröl ist fast wasserhell, mit gelblichem Anfluge und blauer Fluorescenz; sein specifisches Gewicht beträgt 0,825 bis 0,835. Oel unter 0,825 nennt man usancemässig Photogen, oder, wenn man es geschönt hat, wie erwähnt, deutsches Petroleum; Oel über 0,835 wird als Prima-Solaröl im Handel nicht mehr acceptirt, sondern nur zum Vermischen des Petroleums benutzt. Die Siedepunkte der Oele liegen in einer mit dem specifischen Gewichte steigenden Scala zwischen 100 und 300° C.

Das Prima- oder Hartparaffin ist von bläulichweisser, durchscheinender Farbe, vollständig geruchlos, hat einen hellen Klang und einen Schmelzpunkt von 52 bis 58° C.; die weicheren Paraffine schmelzen zwischen 30 und 52° C. Während die harten Paraffine ohne jeden Zusatz zu harten, alabasterähnlichen Kerzen vergossen werden, erfordern die weicheren zum Kerzenguss einen Zusatz von Stearin. Der Export des Paraffins in Kerzen- oder Tafelform erstreckt sich von Halle aus, dem Hauptsitze des Handels der Mineralöl-Industrie, fast nach allen Himmelsrichtungen hin: nach Amerika, England, Frankreich, Spanien, Italien, Schweden. Die Brennöle werden meist in der Provinz und im Königreich Sachsen und in den benachbarten Herzogthümern consumirt; nur geschöntes deutsches Petroleum geht nach Oesterreich.

Je nach der Qualität eines Theeres erhält man aus demselben 15 bis 17 Proc. Paraffin und 30 bis 36 Proc. gute, helle Mineralöle. Neben Letzteren werden noch etwa 10 bis 15 Proc. schwerere, zwischen 0,870 und 0,900 wiegende, dunkle Oele, sogenannte Paraffinöle, gewonnen, welche theils bei der Fabrikation der Wagenschmiere und der Maschinenschmieröle, theils zur Oelgasbereitung ausgedehnte Verwendung finden. Von sonstigen Nebenprodukten, die in den Paraffinfabriken gewonnen werden, sind hervorzuheben: die in der Form von Asphalt oder Goudron in den Handel kommenden, zur Dachpappenfabrikation benutzten Destillationsrückstände, das zum Imprägniren von Telegraphenstangen und Grubenhölzern dienende Kreosot und das Kreosotöl, welches bei der Destillation des Kreosotes mit dem aus den Säurerückständen ausgeschiedenen Harze übergeht und als Gasöl verkauft wird. Die sämmtlichen gebrauchten Chemikalien, Natron, Beinschwarz und Schwefelsäure, werden regenerirt; das erstere wird wieder verwendet; die beiden letzteren, wenn auch nicht chemisch rein, doch zur Supperphosphat-Fabrikation geeignet, werden an die Düngerfabriken abgegeben.

A. Fauck[1]) beschreibt die Erdwachs- und Petroleumgruben zu Boryslaw in Galizien[2]). Früher nur ein Dorf, hat Boryslaw jetzt bereits 16 bis 17,000 meistens jüdische Einwohner. Im Ganzen wurden hier ca. 12,000 Schächte angelegt, von denen zur Zeit jedoch nur 5000 im Betriebe sind. Hauptsächlich wird Erdwachs gewonnen und erreicht die tägliche Ausbeute 800 bis 1000 Ctr.; die Petroleumgewinnung ist in Boryslaw Nebensache und beläuft sich die Ausbeute auf 300 bis 500 Ctr. täglich. Da der Preis des Erdwachses mehr als doppelt so hoch als der des Petroleums ist, so wird der Gewinnung des Erdwachses auch eine grössere Beachtung geschenkt; dasselbe wird durch regelmässigen Bergbau gewonnen, doch ist dieser Bergbau noch auf einer sehr niedrigen Stufe. Das Centrum der Erdwachsgruben von Boryslaw bietet einen sonderbaren Anblick, wie ihn wohl kein Bergbau der Welt aufweist. Die Schächte sind hier auf einer grossen

---

1) Alb. Fauck, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 446; Polyt. Centralbl. 1875 p. 65.

2) Jahresbericht 1855 p. 415; 1858 p. 581; 1862 p. 687; 1865 p. 745; 1867 p. 736; 1871 p. 871; 1872 p. 851.

Fläche so nahe aneinander angelegt, dass die aus Brettern gebauten Schachtkauen dicht zusammenstossen und nicht immer Raum zum Durchgehen lassen, so dass von einer Abfuhr der Berge gar keine Rede ist; diese sowohl, als auch das gewonnene Erdwachs müssen in Säcken oft grosse Strecken weit getragen werden. Da die Schächte, wie schon erwähnt, sehr nahe aneinander gegraben werden, kommt es vor, dass dieselben sich bei einer Tiefe von 2—300 Fuss vereinigen. Gewöhnlich sind die Schächte in Folge der angrenzenden theilweise abgebauten, durch das des Erdwachses beraubte in Bewegung gerathene Gebirge ganz aus dem Loth gebracht, oft bei je 100 Fuss Tiefe 3 Fuss und darüber. Die rationellste Einrichtung sah Verf. bei der I. Boryslawer Petroleum Co., deren Verwalter Januszka zur Hebung des Wassers grössere Dampfpumpen in Anwendung gebracht, auch die Ventilation durch einen grösseren Ventilator mit Dampfkraft betreibt. Die Wetterlutten vertheilen sich von diesem Ventilator aus in die angrenzenden Schächte. Es dürfen sowohl in den Gruben, als auch in den Schachtgebäuden nur Sicherheitslampen angewandt werden.

Das Erdwachs wird in Lagen von weniger als 1 Zoll bis zu 4 Fuss mächtig gefunden, von 2 bis 3 Zoll aufwärts wird es abgebaut. Es wechsellagert mit Thon und sandigen Schieferlagen. Die Lagen sind, obgleich geschichtet, doch sehr unregelmässig und oft verworfen. Das Erdwachs wird mit dem Spaten gewonnen, ist aber in der Grube zähflüssig und dringt von selbst hervor. Im März d. J. wurde bei 300 Fuss Tiefe eine Erdwachslage angefahren, die in einer Nacht den ganzen Schacht bis zu Tage füllte und grosse Mengen Erdwachs lieferte. Bisweilen quillt das Erdwachs so schnell hervor, dass die Arbeiter sich nicht zu retten vermögen. Der Abbau des Wachses beginnt schon bei 50 Fuss Tiefe, die tiefsten Gruben sind jetzt 3—400 Fuss. Das Liegende der Erdwachsschichten wurde noch nirgends erreicht. Es dürfte schwer sein, die in der Tiefe noch vorhandenen, wahrscheinlich sehr bedeutenden Lager zu gewinnen, da bei dem jetzigen Raubbau die Schächte nach einer gewissen Zeit nicht mehr haltbar sind und verlassen werden müssen, da das ganze Gebirge in Folge der vielen zu Bruch gegangenen Schächte und des abgebauten Erdwachses in Bewegung geräth, so dass viele Gebäude durch das fortwährende Sinken der Erdmasse ganz schief stehen, manche sogar fast ganz versunken sind. Eine weitere Ursache der Verschiebung des ganzen im Abbau begriffenen Gebirges sind wohl auch die stehengebliebenen dünnen Erdwachslagen unter 2 Zoll Mächtigkeit, welche, da sie zähflüssig sind, die Bewegung der Gebirgsschichten bedeutend begünstigen. Dass ein solcher Bergbau nicht ungefährlich, ist leicht begreiflich, doch ist die Zahl der Unglücksfälle jetzt, nachdem eine behördliche Aufsicht existirt, nicht mehr so gross als früher. Bei dem letzten grossen Brande sind viele Arbeiter in den Schächten geblieben, da das Feuer sich so schnell verbreitete, dass die Haspelzieher die Schächte verlassen mussten und die Schachtarbeiter einen elenden Tod fanden, denn jede Rettung war unmöglich.

Eigenthümlich sind die Arbeiterverhältnisse in Boryslaw. An einem gewissen Sammelplatze finden sich alle Arbeitsuchenden an jedem Morgen

ein. Der Arbeitgeber wählt sich seine Leute aus, muss aber den Taglohn praenumerando auszahlen und dann die Arbeiter den ganzen Tag unter strenger Aufsicht halten, damit sie ihm nicht durchgehen.

Das Erdwachs wird, nachdem es möglichst von den anhaftenden Bergen gereinigt, in Kesseln geschmolzen und in Formbehälter gefüllt, nach Erkaltung lässt es sich ohne jede Verpackung versenden; einige wenige Sorten müssen in Fässern versandt werden. Dingler reinigt das Erdwachs von den erdigen Theilen durch Dampf und erzielt dadurch ein reineres Produkt.

Boryslaw ist durch eine Zweigbahn mit Drohobycz, einer Station der Dniester Bahn verbunden, es fahren zwischen beiden Orten täglich zwei Züge, Sonnabends jedoch nur ein Zug, da die Grubenbesitzer fast ausschliesslich Juden sind. Schodnica, eine Meile von Boryslaw im Gebirge gelegen, liefert täglich 80—100 Ctr. Erdöl von vorzüglicher paraffinfreier Qualität. Es bestehen hier zwei Werke: 1) das der I. Boryslawer Petroleum Co. Section 2. Mehrere Dampfmaschinen pumpen ein System von Schächten, auch die Ventilation wird durch Dampfkraft betrieben. Jeder Schacht ist ergiebig, 300 Fuss ist die bedeutendste bis jetzt erreichte Tiefe. Da hier gar kein Erdwachs vorhanden, fängt man, anstatt Schächte zu graben, an, die ungleich billigeren Bohrungen in Angriff zu nehmen. Bis jetzt ist in dieser Hinsicht jedoch noch fast gar nichts geschehen. 2) Das Werk des Eigenthümers von Schodnica ist erst seit kurzer Zeit in Angriff genommen, die erste Dampfbohrung liefert schon bei 240 Fuss Tiefe 20 Ctr. Oel täglich. Das Werk verspricht, zumal da ein grösserer rationeller Betrieb in Aussicht genommen, einen bedeutenden Erfolg. Mrasznica, zwischen Boryslaw und Schodnica, liefert ungefähr das gleiche Quantum Oel als letzteres. Trotzdem hier kein Erdwachs, wird das Oel nur in Schächten gewonnen. Beiträge zur Petroleumgewinnung in Galizien lieferte ferner Ed. Windakiewicz[1]).

Fries[2]) bringt einige Notizen über das Vorkommen von Petroleum in der Provinz Hannover. Fast auf 8 Meilen Erstreckung im Norden von Wietze an der Aller nach Südost, dann nach Süden hin über Henigsen, Edemissen und Oelsburg, ist Petroleum im Diluvium vorhanden, z. B. bei Wietze in einem Sandterrain von 1000 Meter Länge und etwa 600 Meter Breite und 50 Meter Mächtigkeit mit 10—20 Proc. Petroleumgehalt. Durch Auswaschen des Sandes mit Wasser wird das Petroleum als braune, dicke Flüssigkeit gewonnen, reiner als das pennsylvanische Produkt. Man hofft durch ein Bohrloch in etwa 700 Fuss Tiefe das eigentliche dünnflüssige Petroleum anzutreffen.

G. Bizio[3]) hat am venetianischen Handelsinstitut gehaltene Vorträge über Petroleum veröffentlicht. Wir entnehmen daraus die technische Analyse eines afrikanischen Steinöls von 0,912 spec. Gew. Dieses

---

1) Ed. Windakiewicz, Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1874 XXII p. 850; Chem Centralbl. 1875 p. 16.
2) Fries, Polyt. Zeit. 1874 Nr. 22; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 247.
3) G. Bizio, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 361.

Oel entliess erst bei 82° brennbare Dämpfe und ergab bei der Destillation 80 Proc. Leuchtöle (0,835), 59,5 Proc. Schmieröle (0,887) und 5,2 Proc. Paraffin. C. Hell und E. Medinger[1]) arbeiteten über das Vorkommen und die Zusammensetzung von Säuren im Rohpetroleum. Die Verff. hatten durch Matscheko aus der Petroleumraffinerie von G. Wagenmann in Wien eine braune flüssige Säure erhalten, welche von demselben in dem wallachischen Steinöle entdeckt und mit dem Namen Mineralölsäure bezeichnet worden war. Die Verff. haben diese Säure untersucht und bei der Analyse Zahlen gefunden, welche am besten mit der Formel $C_{11}H_{20}O_2$ übereinstimmen. Auch haben sie Salze dieser Säure untersucht. Ueber die Constitution geben sie einige Formeln, doch sprechen sie sich noch nicht bestimmt darüber aus, unterlassen es auch noch, der Säure einen Namen zu geben. T. M. Morgan[2]) untersuchte die Heptane aus pennsylvanischem Petroleum und fand darin ausser dem Normalheptan, bei 96—99° C. siedend (bereits von Schorlemmer erhalten), ein zweites isomeres Heptan. Schorlemmer bemerkt hierzu, dass das pennsylvanische Petroleum wahrscheinlich auch ein drittes Heptan enthalte.

Röhrenleitungen für Petroleum. Die Anlage von Röhrennetzen in erdölreichen Gegenden zur Beförderung der Oelprodukte von den Quellen nach den benachbarten Eisenbahnstationen macht immer mehr Fortschritte[3]). Gegenwärtig stehen in Nordamerika bereits viele Meilen solcher Rohrleitungen im Gebrauche. So existirt z. B. eine 40 englische Meilen lange Rohrleitung der *Pittsburgh Pipe Company* zur Fortschaffung des Petroleums von Millerstown und Fairview nach Pittsburg. Millerstown ist das Centrum der Quellenregion in Buttlersland, und Fairview eine Station der Westpennsylvania-Eisenbahn, ungefähr 8 Meilen von Pittsburg. Zur Aufnahme des Petroleums, welches durch ein Röhrensystem aus den umliegenden Bezirken herbei geleitet wird, befinden sich in Millerstown zwei Behälter von 25000 Barrels Inhalt, und in Fairview werden fünf ungeheuere Behälter von 125000 Barrels Rauminhalt errichtet, aus denen die Petroleumraffinerien in Pittsburg durch ein Rohr versorgt werden sollen, das quer über den Alleghenyfluss gelegt ist. Die Richtung, welche die Leitung auf ihrem 32 englische Meilen langen Wege von Millerstown nach Fairview verfolgt, ist fast vollständig gerade; von Fairview ab schlägt sie eine nord-nordöstliche Richtung ein und durchschneidet einige Bezirke der Territorien von Indiana und Buttlersland. Die Leitung kreuzt einmal die Bahn und überschreitet nicht weniger als 27 Landstrassen und ungefähr eben so viele Flüsse; nur an den Stellen, wo sie Strassen kreuzt, oder wo die Grundeigenthümer es verlangten, liegt das Rohr unter der Erde; sonst zieht sich dasselbe an den Hügelabhängen hin. Obgleich Millerstown 335 Fuss höher liegt als Pittsburg, ist die Rei-

---

1) C. Hell und E. Medinger, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1216; Dingl. Journ. CCXIV p. 341; Chem. Centralbl. 1874 p. 674.

2) T.M. Morgan, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1792.

3) Engineer. (deutsche Ausgabe) 1874 II p. 85; Journ. für Gasbeleuchtung 1874 p. 684; Dingl. Journ. CCXIV p. 420; Polytechn. Centralbl. 1874 p. 1239 und 1563.

bung innerhalb der Rohrleitung doch so stark, dass man es für nöthig fand, für eine tägliche Lieferung von 4000 Barrels Oel sechs Paar Dampfpumpen mit 40 Pferdestärken in regelmässigen Zwischenräumen längs der Leitung aufzustellen. Die Dampfpumpen sind direct wirkend und so angeordnet, dass nur je eine in Thätigkeit ist, während die andere für den Fall einer Beschädigung in Reserve bleibt. Bei jeder Pumpenstation befindet sich ein Behälter für 1500 Barrels Oel, welches durch die Pumpe wieder einen neuen Antrieb erhält, um schliesslich nach öfterem Auf- und Absteigen mit beträchtlicher Geschwindigkeit in einem continuirlichen Strom auszufliessen. Für die Leitung sind 800 Tons Rohr von einem inneren Durchmesser von 3 Zoll nöthig; täglich wurden davon 1 Meile verlegt und auf einen Druck von 1200 Pfd. pro Quadratzoll geprüft. Die ganze Linie wird Tag und Nacht von Wächtern beaufsichtigt, und eine Telegraphenleitung gestattet, jede Undichtheit sofort zur Kenntniss zu bringen.

Zur Reinigung der Hydrocarbüre wendet J. Miller[1]) in Aberdeen (nach einem englischen Patente) die Filtration derselben über Eisenschwamm an.

Edward Meldrum[2]) liess sich Verbesserungen in der Construction der Oefen für die Destillation der Kohlen zum Zwecke der Bereitung von Paraffinöl (in England) patentiren. Fr. Field[3]) giebt eine eingehende Schilderung der Paraffinindustrie mit Beziehung auf englische Verhältnisse. J. Carter Bell[4]) zeigte, dass das Rohparaffin häufig 8,3 bis 11,1 Proc. (im Durchschnitt 9,87 Proc.) Wasser enthält. Nach Notizen von Miller, Shinn und Cheesebrough[5]) kommen in England gegenwärtig Paraffine unter den Namen Cosmolin und Vaselin vor.

A. G. Pouchet[6]) studirte die Einwirkung der Salpetersäure auf Paraffin. Der Einwirkung von rauchender Salpetersäure von 47° B. oder eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure ausgesetzt, wird das Paraffin oxydirt und in eine ölige, schwach gelblichgrün gefärbte Flüssigkeit umgewandelt, welche Champion[7]) Paraffinsäure genannt und durch die Formel $C_{26}H_{26}NO_{10}$ bezeichnet hat. Das Produkt der Einwirkung ist immer dasselbe, vorausgesetzt, dass man die Temperatur von 110° nicht übersteigt und den Process in dem Moment unterbricht, wo das Paraffin eine butterartige Consistenz angenommen hat. Das Rohprodukt scheidet sich in zwei Theile, einen in den Mutterlaugen und den Waschwässern löslichen und einen unlöslichen.

1) J. Miller, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 8 p. 376.

2) Edward Meldrum, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 754 p. 208.

3) Fr. Field, Journ. of the Society of arts 1874, durch American Chemist 1874 Nr. 5 p. 169—176.

4) J. Carter Bell, Chemic. News 1874 XXX Nr. 767 p. 57.

5) Americ. Journ. of Pharm. (4) XLV p. 534; XLVI p. 1; Archiv der Pharm 1874 II p. 467 u. 469.

6) A. G. Pouchet, Compt. rend. LXXIX p. 320; Chemic. News 1874 XXX Nr. 774 p. 156; Dingl. Journ. CCXIV p. 130; Chem. Centralbl. 1874 p. 612.

7) Jahresbericht 1872 p. 851. (E. Willigk — Jahresbericht 1870 p. 714 — beschäftigte sich mit demselben Gegenstande.)

α) Der lösliche Antheil besteht aus den fetten Säuren, welche durch Oxydation der Fette mittelst Salpetersäure entstehen; die Caproylsäure herrscht vor, ausserdem finden sich darin Buttersäure, Caprylsäure, Caprinsäure etc. Dieselben Säuren finden sich auch in den Waschwässern, gemengt mit Korksäure, Valeriansäure, Oenanthylsäure u. s. w. Aus den sauren Mutterlaugen, nicht gemischt mit Waschwässern und bei gelinder Wärme eingedampft, scheiden sich durch Krystallisation ziemlich beträchtliche Mengen von Korksäure und eine sehr kleine Menge einer eigenthümlichen, zerfliesslichen, in Wasser und Alkohol löslichen Säure ab, welche in strahlenförmig vereinigten Massen krystallisirt und deren Barytsalz in Wasser unlöslich ist. Der unkrystallisirbare Theil der Mutterlaugen besteht aus Nitroderivaten der flüchtigen fetten Säuren, unter denen Nitrocaprylsäure und Nitrocaprinsäure vorzuherrschen scheinen. Man trennt sie durch ihre Barytsalze, welche in Wasser unlöslich sind, von der Nitropropionsäure und der Nitrovaleriansäure, welche lösliche aber unkrystallisirbare Barytsalze bilden. Diese Säuren erscheinen in der Form öliger, mehr oder weniger gelblich roth oder grünlich gelb gefärbter, in Wasser unlöslicher Tropfen und zersetzen sich in der Wärme unter Entwickelung salpetriger Dämpfe. Bernsteinsäure, Adipinsäure und Pimelinsäure scheinen in den Mutterlaugen ebenfalls in geringer Menge vorhanden zu sein. Wenn das Paraffin mit Salpeter-Schwefelsäure in der Kälte behandelt war, so tritt beim Abdampfen der Mutterlaugen Verkohlung ein unter Entwickelung eines Dampfgemenges, welches aus schwefliger Säure, fetten Säuren und den Zersetzungsprodukten derselben besteht. In diesem Falle lässt sich blos Korksäure und die bereits oben erwähnte eigenthümliche Säure isoliren.

β) Das im Wasser unlösliche Produkt besteht nach gehörigem Auswaschen aus einer neuen Säure, welche Verf. Paraffinsäure nennt und welche durch die flüchtigen Fettsäuren und deren Nitroderivate in Emulsion, wenn nicht in Lösung erhalten ist. Durch längere Zeit fortgesetztes Kochen mit Wasser entweichen mit dem Wasserdampfe die flüchtigen Fettsäuren und die Nitroderivate; zuletzt bleibt nur feste Paraffinsäure zurück, während man in den condensirten Wasserdämpfen die genannten Fettsäuren auffindet. Eine gewisse Menge Paraffinsäure wird hierbei unter Schwärzung der Masse zersetzt. Nach Gill und Mensel giebt Paraffin durch Oxydation mit Salpetersäure, welche mit ihrem $1^1/_2$fachen Volum Wasser verdünnt ist, Cerotinsäure und ein Gemenge der oben genannten flüchtigen Fettsäuren. Verf. hat indess niemals Cerotinsäure auffinden können, dagegen immer Paraffinsäure, wenn man nur, wie erwähnt, Sorge trägt, die Oxydation nicht bei zu hoher Temperatur auszuführen und rauchende Salpetersäure anzuwenden. Die Paraffinsäure kann übrigens bei Anwendung verdünnter Salpetersäure nicht entstehen, weil das Paraffin in diesem Falle erst beim Siedepunkte des Gemenges angegriffen und hierdurch die Säure zerstört wird. Durch Mischungen von Schwefelsäure mit Kaliumdichromat oder Mangansuperoxyd wird das Paraffin viel langsamer angegriffen und liefert dieselben Produkte. Die grösste Menge Paraffinsäure erhält man, wenn man die Oxydation nur bis zur butterartigen Consistenz des Paraffins, nicht bis zur vollkommenen Ver-

flüssigung desselben fortsetzt. Das unter diesen Umständen erhaltene Produkt zeigt einen starken Geruch nach Alkoholen der Fettreihe. Das Rohprodukt, der Destillation unterworfen, beginnt bei 90—100° zu sieden. Es zersetzt sich, färbt sich allmälig mit steigender Temperatur; bei 150° zersetzen sich die nitrirten Säuren unter Lichtentwickelung und Ausstossen von rothen Dämpfen; die Masse verkohlt sich.

Um die Paraffinsäure von den fetten Säuren, die sie zurückhalten, zu trennen, hat der Verf. folgendes Verfahren angewendet: Das Rohprodukt von der Einwirkung der Salpetersäure wird mit seinem vierfachen Gewichte Aetzkali verseift und 12 Stunden lang damit gekocht; hierbei scheidet sich eine kleine Menge nicht angegriffenen Paraffins ab, und eine flüssige, orangeroth gefärbte Lösung entsteht. Die Seife wird durch Kochsalz niedergeschlagen, in Wasser gewaschen, dann damit aufgelöst, in einer Retorte mit überschüssiger Weinsäure behandelt und zur Trennung der abgeschiedenen flüchtigen Säuren destillirt. Hierdurch wurde ein saures Destillat erhalten, auf welchem einige ölige Tropfen schwammen. Die mit Baryt gesättigte und eingedampfte Lösung scheidet Krystalle ab, welche aus den Barytsalzen der verschiedenen flüchtigen Säuren (Capron-, Caprin-, Buttersäure und zuletzt Valeriansäure) bestehen. In der Retorte findet sich die Paraffinsäure in festem Zustande, durch Verunreinigungen stark schwarzbraun gefärbt. Man löst sie durch Aether und krystallisirt sie nach dem Abdampfen desselben wiederholt aus starkem heissen Alkohol um, wodurch sie in reinem Zustande erhalten wird; oder man kann auch den Rückstand in der Retorte in verdünnter Kali- oder Natronlauge lösen, das Salz durch verdünnte Schwefelsäure zersetzen und die Säure ebenfalls aus Alkohol umkrystallisiren.

Die reine Paraffinsäure ist ein fester, weisser oder schwach gelblich gefärbter Körper, etwas weniger dicht als Wasser, mit einem Geruche, der an Wachs erinnert; sie färbt sich beim Schmelzen und zersetzt sich leicht in der Wärme unter Entstehung verschiedener Kohlenwasserstoffe. Bei gelinder Wärme und in Berührung mit einem brennenden Körper entzündet sie sich und brennt mit leuchtender russender Flamme; sie ist unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in verdünntem, leicht löslich in starkem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Petroleum etc. Ihre alkoholische Lösung setzt bei langsamer Verdunstung perlmutterglänzende Krystallschuppen ab. Sie röthet stark Lackmus. Durch Wasser wird die alkoholische Lösung nicht vollständig gefällt; es entsteht eine trübe Flüssigkeit, welche sich nach einiger Ruhe klärt und immer eine gewisse Menge Paraffinsäure zurückhält. Auch diese Flüssigkeit röthet Lackmus. Die Säure ist wenig beständig. Durch Erwärmung etwas oberhalb ihres Schmelzpunktes zersetzt sie sich in Kohlenwasserstoffe unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes. Sie schmilzt zwischen 45 und 47°; mit Natronkalk bis zum Rothglühen erhitzt, giebt sie Kohlenwasserstoffe der Reihen C_2nH_2n und $C_2nH_2n + _2$, siedend zwischen 50 und 300° und darüber, wobei Paraffin regenerirt wird. Durch verdünnte Schwefelsäure wird sie in der Wärme, durch concentrirte schon in der Kälte verkohlt. Durch heisse Salpetersäure wird sie in Korksäure und Nitroderivate verwandelt. Sie ist einbasisch. Ihre Formel ist nach der Analyse des

Blei- und Silbersalzes $C_{48}H_{47}O_3,HO$. Ihre Alkalisalze sind zerfliesslich und unkrystallisirbar, löslich in Alkohol und Aether. Sie werden durch Wasser in unlösliche basische Salze zersetzt. Die Barium-, Strontium-, Calcium- und Magnesiumsalze sind gelblich weiss, käsig, leicht schmelzbar. Die Metallsalze sind gefärbt und zwar das Eisenoxydulsalz bräunlichgrün, das Eisenoxydsalz röthlich braun, das Kupfersalz dunkelgrün, das Quecksilbersalz weiss, das Bleisalz weiss, das Silbersalz weiss. Aus der oben gegebenen Formel leitet Verf. für das Paraffin die Formel $C_{48}H_{50}$ ab und betrachtet es als eine bestimmte chemische Verbindung und nicht als ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe.

Literatur.

1) Adolf Ott, Das Petroleum, seine Entdeckung, Ausbeutung und Verwerthung in den Vereinigten Staaten, nebst Mittheilungen über die Prüfung auf seine Feuergefährlichkeit. Mit 8 Holzschnitten. Zürich 1875. Verlags-Magazin.

Die vorliegende Monographie ist zum Theil eine deutsche Bearbeitung der Arbeiten Chandler's über das Petroleum (vergl. Jahresbericht 1872 p. 841, 843; 1873 p. 877), die des Beachtenswerthen sehr viel enthält.

2) M. C. Ommeganck, Extinction du Pétrole à l'aide du Chloroforme. Bruxelles 1874 Henri Manceaux.

Der Inhalt der interessanten Schrift (bei der Redaction am 9. September 1874 eingegangen) ist im Wesentlichen reproducirt in den Zeitschriften: Les Mondes 1874 30 Avril; Chemic. News 1874 XXX Nr. 764 p. 31; Dingl. Journ. CCXIV p. 421; Archiv der Pharm. 1874 II p. 473. *βδ.*

3) Das Paraffin und die Mineralöle. Von Dr. M. Albrecht, Director der Paraffin- und Solaröl-Fabrik Dölnitz bei Halle a. S. Mit 4 Holzschnitten. Stuttgart, C. Schweizerbart'sche Verlagshandlung (E. Koch), 1874.

Die vorliegende Schrift ist ein Separatabdruck aus Stohmann-Engler's Handbuch der Chemie nach Payen, dessen Vollendung wir p. 499 anzeigten, und sie verdient es in jeder Beziehung, dass ihre Verbreitung in weitere Kreise durch Separatausgabe ermöglicht wird. Sie zeichnet sich aus durch präcise, von vollster fachmännischer Sicherheit zeugender Fassung. D. J. Z.

Lampen.

E. Sell[1]) construirte eine Lampe für photographische Zwecke. Um die Vereinigung des Chlors mit dem Wasserstoff unter dem Einfluss eines an chemischen Strahlen reichen Lichtes zur Anschauung zu bringen, bedient man sich in den Vorlesungen eines Glascylinders, der mit

1) E. Sell, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1524; Industrie-Blätter 1875 Nr. 1 p. 2; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 496; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1560.

inem Gemenge von Schwefelkohlenstoffdämpfen und Stickoxyd erfüllt ist; liese Gemenge entzündet man und mit dem hierbei auftretenden Licht lässt nan die Chlorknallgaskugeln bestrahlen. In der Ansicht, dass dieses Licht uch zu photographischen Zwecken verwendbar sein würde, wenn man es von ängerer Dauer herstellen könne, hat nun der Verf. eine Lampe construirt, welche die bis jetzt zur Photographie verwendeten künstlichen Lichtquellen vortheilhaft ersetzt. Ein kleines, kugelförmiges Glasgefäss enthält den Schwefelkohlenstoff, der durch einen Docht zum Brenner in die Höhe gesaugt wird. Um die kleinere Kugel ist eine grössere geblasen. Der Zwischenraum zwischen beiden wird mit kaltem Wasser gefüllt, das die Abkühlung des Schwefelkohlenstoffes bezweckt. Der Brenner ist ein gewöhnlicher Wild- und Wessel-Brenner, durch den in der Mitte ein rechtwinklig gebogenes, mit Hahn versehenes Rohr geht, welches das Stickoxyd aus einem Glasgasometer zuführt. Das Stickoxyd, welches für die photographischen Zwecke sehr rein sein muss, wird in bekannter Weise aus Eisenchlorür, Kaliumnitrat und Chlorwasserstoffsäure dargestellt. Entzündet man den Schwefelkohlenstoff (was ohne jede Gefahr geschehen kann) und lässt das Stickoxyd zuströmen, so gelingt es bei gehöriger Regulirung des Gasstromes und der Dochthöhe, eine sehr schöne weisse Flamme von grosser Intensität herzustellen. Mit diesem Licht hat Sell Photographien ausgeführt, die bei verhältnissmässig kurzer Expositionszeit in Bezug auf Feinheit in der Vertheilung des Lichtes und Schattens nichts zu wünschen übrig lassen. Eine gleiche Lampe ersannen B. Delachanal und A. Mermet[1]). Ein mit 2 Tubulaturen versehener Ballon mit 500 Kubikcentim. Inhalt wird mit Schwammstücken oder Koks oder Bimstein gefüllt und letztere mit Schwefelkohlenstoff imprägnirt. Die eine Tubulatur dient zur Zuleitung des Stickoxydes, die andere ist mit einem durchbohrten Korke verschlossen, welcher eine weite, 20 Centimeter lange Glasröhre trägt. Diese wird mit dicht zusammengewickeltem Eisendrahte voll gestopft und dient als Sicherheitsrohr zur Verhinderung einer Explosion innerhalb des Ballons. Man leitet das ausströmende Gasgemenge durch einen Kautschukschlauch zu einer Art Bunsen'schen Brenner, der aber keine Luftzuströmungsöffnungen hat, und füllt das Rohr desselben ebenfalls mit zusammengewickeltem Eisendrahte. Das Stickoxyd bereiten die Verff. der Ersparniss wegen nicht aus Kupfer und Salpetersäure, sondern aus Eisen und einer geeigneten Menge von Schwefeläure und Salpetersäure in einem continuirlich wirkenden, sich selbst regulirenden Apparate. Die Flamme, die man mit diesem Apparate erhält, ist äusserst hell, kann eine Höhe von 25 Centimeter erreichen, ist äusserst glänzend und eignet sich besser zur Aufnahme von Photographien als das Magnesiumlicht. Die bei der Verbrennung sich entwickelnden Gase werden durch einen Schornstein abgeleitet. Die spektroskopische Untersuchung der Flamme ergab das Vorhandensein zahlreicher glänzender Linien, ähnlich dem Spectrum des Schwefels.

---

1) B. Delachanal und A. Mermet, Compt. rend. LXXIX p. 1078; Chemic. News 1874 XXX Nr. 785 p. 274; Dingl. Journ. CCXIV p. 483; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1560; Chem. Centralbl. 1874 p. 769.

Das Olivin-Alkohol-Sauerstofflicht von L. Harnecker wird, wie Stein[1]) (zu Frankfurt a. M.) mittheilte, durch eine eigenthümlich construirte Alkohollampe erzielt, deren Lichtkegel mittelst eines Sauerstoffgasstromes auf einen Mineralcylinder geblasen wird, welcher aus einem Gemisch von kohlensaurem Kalk, Magnesia und Olivin (Chrysolith)-Pulver durch hydraulischen Pressendruck zusammengefügt ist. Die Mischung dieser Bestandtheile geräth durch die mit Sauerstoff genährte Alkoholflamme in eine Weissgluth, deren Strahlen ein höchst intensives, optisch und chemisch wirksames Licht verbreiten und dabei der Milde des diffusen hellen Tageslichtes ganz analog sind. Die Kraft dieses künstlichen Lichtes ist, nach Stein, bis jetzt von keiner andern Lichtquelle, ausser von der Sonne, übertroffen. Wegen der Einfachheit und Billigkeit der Darstellung eignet sich dieses Licht ebenso zum Photographiren bei Nacht, wie besonders zu Beleuchtungs- und Lehrzwecken; denn in eine gute *Laterna magica* gebracht, können die Bilder naturhistorischer, technischer, anatomischer und mikroskopischer Gegenstände einem grossen Zuhörerkreise zu gleicher Zeit vor Augen geführt werden.

Sicherheitslampen. Bei Vergleichung von 22 grösseren Explosionen, welche seit Ende 1866 in englischen Gruppen vorgekommen sind, fand W. Galloway[2]), dass in 17 dieser Fälle ein gleichzeitiges Abfeuern von Sprengladungen erwiesen sei. Er kam deshalb auf die Vermuthung, dass die Schallwelle einer fernen Explosion im Stande sein könne, die Flamme gleichsam durch das Drahtnetz hindurchzudrücken, um so in ihrer Umgebung befindliche schlagende Wetter zu entzünden. Die schützende Eigenschaft der Sicherheitslampen beruht bekanntlich darauf, dass unter gewöhnlichen Umständen die Flamme nicht durch das sie umgebende engmaschige Drahtnetz wirken kann und daher nicht im Stande ist, ausserhalb desselben angesammelte brennbare Gase zu entzünden. Man wusste längst, dass, wenn die explosive Luftmischung mit einer Geschwindigkeit von ca. 3 bis 4 Meter auf die Drahtwandung trifft, diese von der Flamme durchbrochen wird, nicht aber, dass eine Schallwelle dieselbe Wirkung haben könne. Die Versuche von Galloway haben dies nun aber bewiesen. Wenn er z. B. eine brennende Sicherheitslampe in einem den schlagenden Wettern ähnlichen explosiven Gemisch von Leuchtgas und atmosphärischer Luft aufhing und in der Achsenrichtung einer dahin gewendeten Röhre von 6 Meter Länge einen Pistolenschuss abfeuerte, so leckte sofort eine grosse Flamme aus der Lampe heraus und das Gas brannte aussen weiter. Es änderte nichts an dem Erfolg, wenn in dieser Röhre eine papierne Scheidewand angebracht wurde, welche wohl einen Luftstrom, aber nicht die Erschütterungswelle aufhalten konnte. Den gleichen Erfolg hatte eine entfernte Explosion von mit Kohlengas und Sauerstoff gefüllten Blasen. Es kann also auf eine in einer Kohlen-

1) Deutsche Industriezeit. 1874 p. 246; Polyt. Centralbl. 1874 p. 982; Chem. Centralbl. 1874 p. 641.

2) W. Galloway, Engineer. 1874 p. 317; Dingl. Journ. CCXIV p. 420; Polyt. Centralbl. 1875 p. 1562; Deutsche Industriezeit. 1875 p. 15.

grube stattfindende Explosion sofort eine andere an einem entfernten Punkte folgen.

Burkart[1]) beschreibt die Sicherheitslampe von Landau (in England patentirt), bei welcher nach Angabe in der ersten Ankündigung der Erfindung jede Verbindung der Lichtflamme mit der äussern Luft ausgeschlossen sein, dagegen die zum Brennen für die Dauer von zwölf Stunden erforderliche Luft in die Lampe selbst eingebracht und letztere mit der zur Condensirung und Aufnahme der in derselben Zeit erzeugten Produkte der Verbrennung erforderlichen Einrichtung versehen werden sollte. Der Erfinder behauptet, dass es ihm gelungen sei, die zum Unterhalt der Lichtflamme für die Dauer von zwölf Stunden erforderliche Luft in einen 36 Kubikzoll Rauminhalt nicht übersteigenden Behälter einzuschliessen, obwohl das angefertigte Modell nur grob gearbeitet und der Luftbehälter vollständig luftdicht gewesen sei, er daher auch mit einer nach seinem neuen Princip gut construirten Lampe günstigere Resultate erzielen werde. Nach einer etwas später mitgetheilten Beschreibung hatte die Sicherheitslampe von Landau die nachfolgende Einrichtung erhalten. Das Dochtrohr ist von drei concentrischen Kammern umschlossen, von welchen die Hälfte der äussersten Kammer als Oelbehälter dient; die andere Hälfte derselben ist mit Oeffnungen versehen oder durchbrochen, um der Luft den Zutritt zu dem die zweite Kammer schützenden Drahtgewebe oder der durchlöcherten Metallwand zu gestatten. Um aber eine unmittelbare Verbindung zwischen der äussern Luft und der Lichtflamme zu verhindern, ist die durchlöcherte Metallwand, welche die zweite mit der innern Kammer verbindet, auf der entgegengesetzten Seite der die zweite und die äussere Kammer verbindenden Wand angebracht. Eine ähnliche sorgfältige Vorrichtung ist für den Abzug der Verbrennungs-Produkte vorgesehen, indem der obere Theil oder die Haube der Lampe aus einem kegelförmigen spiralförmig gewundenen Metallstreifen besteht, welcher an dem innersten und äussersten Ende durchlöchert ist, wodurch eine Erhitzung der äussersten Oeffnungen vermieden wird. In Verbindung mit dem Verschluss der Lampe sind einige sinnreiche Vorkehrungen getroffen, um das unbefugte Freistellen der Lichtflamme zu verhindern. Zu diesem Zwecke befindet sich auf der das Rädchen zum Emporschrauben des Dochtes tragenden Welle, ein anderes Rädchen, welches beim Abschrauben der Lampenhaube durch eine Reihe von an derselben befindlichen Vorsprüngen in Bewegung gesetzt wird und dabei den Docht herunterzieht, so dass dadurch das Licht erlöschen muss. Diese Welle ist in der Richtung ihrer Axe leicht beweglich und wird beim Verschliessen der Lampe durch die etwa $^1/_4$ Zoll starke Schlossschraube vorwärts, zugleich aber auch das darauf befindliche Getriebe in das Rädchen, welches zum Stellen des Dochtes auf der Aussenseite dient, geschoben. Es ist einleuchtend, dass so lange die Schlossschraube in ihrer Stellung belassen wird, die Lampenhaube nicht von der Lampe entfernt, beim Herausnehmen der Schlossschraube aber der Docht nicht mehr auf- und niederbewegt, noch das Erlöschen der Lichtflamme durch die

1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 245.

Einwirkung des Drehrades auf die Vorsprünge in der Lampenhaube verhindert werden kann.

Hinsichtlich ihres Lichteffectes wird hervorgehoben, dass die Einrichtung ihres unteren Theiles eine solche sei, dass sie hier nur die zur Nahrung der Flamme nöthige Luft einlasse und dass, wenn hier plötzlich unbrennbare Gase oder schlagende Wetter einströmen sollten, das Licht augenblicklich erlöschen werde. Ausserdem ist aber auch der Zutritt solcher Gase zur Lichtflamme durch den oberen Theil der Lampe nicht zu befürchten, da hier eine Zuströmung von Luft zur Nahrung der Flamme nicht stattfinden kann und also auch die Gefahr des Zutrittes tödtlicher Gase von oben her und deren Entzündung an der Lampe ausgeschlossen ist. Zur Reinigung des Rauchfanges der Lampe sind die erforderlichen Oeffnungen angebracht. Die verschiedenen, der Erfindung eigenthümlichen Vorrichtungen glaubt Landau auch mit grossem Vortheil bei Oefen, Herden und Heizapparaten, insbesondere bei solchen, welche für Wärmeerzeugung und für Verbrennung bestimmt sind, anwenden und dadurch Sicherstellung gegen Erzeugung gefährlicher und tödtlicher Gase bewirken zu können. Die gleichen Vortheile stellt er bei Benutzung seiner Erfindung auf die Vorrichtungen zur Ventilation in Aussicht. Bei den mit einer nach den Angaben des Erfinders construirten Lampe in London angestellten Versuchen wies derselbe nach, dass bei dem Zutritt schädlicher Gase durch die unter dem Niveau der Lichtflamme angebrachten Oeffnungen das Licht der Lampe sofort erlosch und keine Gefahr damit verbunden war, wenn solche Gase in Berührung mit der Lampenhaube gebracht wurden, so dass also auch bei dem Gebrauch der Lampe in Bergwerken mit schlagenden Wettern keine Explosion derselben zu befürchten ist.

Ueber die Brennbarkeit des Glycerin macht R. Godeffroy[1]) (in Wien) die Mittheilung, dass er bei der Untersuchung eines chemisch reinen Glycerin aus der k. k. Apollokerzenfabrik in Wien gefunden habe, dass dasselbe, auf 150° C. erhitzt, Feuer fing und mit ruhiger, blauer, nicht leuchtender Flamme verbrannte, ohne den geringsten Geruch zu verbreiten oder irgend einen Rückstand zu hinterlassen. Das Glycerin hatte ein spec. Gewicht von 1,2609. Diese Eigenschaft des Glycerin gestattet es auch, Glycerin mit geringerm spec. Gewicht mit Docht zu entzünden. Bringt man nämlich in eine offene Porcellanschale ein nicht zu verdünntes Glycerin und etwas Docht oder Baumwolle, so lässt sich letztere entzünden und brennt mit blauer Flamme ruhig fort, auf Kosten des Glycerin, ohne den geringsten Geruch zu verbreiten, selbst auch nicht nach dem Auslöschen. (Burgemeister bemerkt in seiner Monographie über Glycerin nur (p. 7), dass Glycerin, auf glühende Kohlen geschüttet, mit blauer Flamme „unter Entwickelung von Acroleïn" verbrenne. Die Red.) In der Wochenschrift des niederösterreich. Gewerbevereins[2]) spricht Godeffroy neuerdings die Ansicht aus, dass das

---

1) R. Godeffroy, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1566; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 517.

2) Wochenschrift des niederösterreich. Gewerbevereins 1874 Nr. 51 p. 490.

Glycerin in vielen Fällen statt des Alkohols als Brennmaterial werde verwendet werden können.

Das elektrische Licht von Ladyguire[1]) war in Paris der Gegenstand von Versuchen, welche einiges Aufsehen machen. Bekanntlich war das Verbrennen der Kohlenspitzen bis jetzt einer der schwierigsten Umstände, mit denen die elektrische Beleuchtung zu schaffen hatte. Der Erfinder will nun diesen Umstand dadurch beseitigen, dass er die Kohlenspitzen in einer Atmosphäre von Kohlenoxyd zum Glühen bringt. Er bringt zwei Kohlenstifte von 1 bis 2 Millim. Dicke und 18 Millim. Länge unter Wasserverschluss in einem Glasrohr an. Wenn der elektrische Strom durch den ersten Stift geht, so tritt zuerst eine theilweise Verbrennung der Kohle ein, und es bildet sich in dem abgesperrten Raum des Glases Kohlenoxyd. Lässt man alsdann den Strom durch den zweiten Stift gehen, so entsteht ein brillantes Licht, ohne dass der Stift an Gewicht abnimmt, resp. verzehrt wird. Je nach der Dicke der Stifte ist die Intensität des Lichtes grösser oder kleiner. Die ersten Versuche machte Ladyguire in Petersburg; dann ging der Eigenthümer des Patentes, Kosloff, nach Paris und bediente sich zu seinen Versuchen der Maschine der Gesellschaft l'Alliance.

Gasbeleuchtung.

Wir entnehmen aus dem von A. Oppenheim (in Berlin) in dem amtlichen Berichte über die Wiener Weltausstellung von 1873 [2]) bearbeiteten Abschnitt über die Elemente des Wassers auszüglich nachstehende Mittheilungen über die Wasserstoffgasbeleuchtung, mit besonderer Rücksicht auf die Angaben, welche der Verf. über die jetzige Lage dieser so vielfach besprochenen Beleuchtung beschafft hat.

Da die Leuchtkraft von der Temperatur abhängt, in welcher ein glühender fester Körper sich befindet, so lag es nahe, mit Hülfe des Wasserstoffgas, welches eine so ausserordentlich hohe Verbrennungswärme besitzt, ein intensives Licht zu erzeugen, indem man einen unverbrennlichen Körper darin zum Weissglühen bringt. Hierzu benutzte der schottische Militäringenieur Drummond seit 1826 Cylinder aus Aetzkalk, die im Knallgas erglühten, und nicht nur für geodätische Messungen und Leuchtthürme, welche der Erfinder zunächst in Aussicht genommen hatte, sondern auch für Projectionen mikroskopischer Objecte und photographischer Glasbilder oder Zeichnungen auf Gelatine zum Zwecke der Demonstration in Hörsälen [3]) für Nebelbilder, Chromatropen etc. hat das Drummond'sche Licht weite [4]) Verbreitung gefunden. Im amerikanischen Bürgerkriege ward es bei Belagerungen zur Beleuchtung von Forts verwendet und das britische Kriegs-

1) Ladyguire, Journ. für Gasbeleuchtung 1874 p. 328; Polyt. Centralbl. 1874 p. 788; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1296.

2) Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. Braunschweig 1875. Bd. III. 1. Abtheil. p. 33.

3) Jahresbericht 1871 p. 261 u. 263.

4) Jahresbericht 1870 p. 620.

ministerium hat es in Casernen für grosse Säle und Höfe versucht, wobei es sich wohlfeiler als Gaslicht gestellt haben soll, während in einer Entfernung von 90 Meter von der Lichtquelle noch die feinste Schrift lesbar war. Da der Kalk durch den Gebrauch sein Leuchtvermögen theilweise einbüsst, so hat man statt seiner Platindraht, Magnesia und zuletzt Zirkonerde angewendet. Um die Wasserstoffflamme in grossem Maassstab für Strassenbeleuchtung zu verwerthen, verzichtete man auf die Mitbenutzung des Sauerstoffes und suchte nach wohlfeilen Bereitungsarten. Hierzu boten sich Felice Fontana's Methoden (vom Jahr 1780) der Zerlegung des Wassers durch glühendes Eisen sowie durch glühende Kohle dar und auf die letztere gründete Donnovan gegen 1830 in Dublin seine industrielle Bereitung. Dieselbe ist von vielen Seiten wieder und wieder beschrieben worden mit Modifikationen, die sich theilweise auf praktische Apparate, theilweise auf die Verringerung des Gehaltes an Kohlenoxydgas beziehen. Die Gegenwart dieses giftigen Gases wurde anfangs mit Recht gegen die Anwendung des „Wassergases" geltend gemacht. Man hat jedoch später gefunden, dass das Kohlenoxyd durch Wasserdampf bei höheren Temperaturen zu Kohlensäure oxydirt wird, so dass man bei einem Ueberschuss des Dampfes ein verhältnissmässig kohlenoxydfreies Gas erhält. Die Kohlensäure wird durch Kalkmilch oder vielleicht ökonomischer nach Heurtebise durch Natron entfernt, welches dabei leicht verwerthbares Bicarbonat liefert. Statt der Wasserzersetzung durch Kohle sind in den letzten Jahren einige andere Processe zur Ausführung gekommen; davon verdient namentlich Erwähnung das Verfahren von Tessié du Motay und Maréchal[1]), welche für Bereitung des Wassergases keinen Dampfkessel nöthig haben und, wie sie behaupten, Brennmaterial ersparen und die Abnutzung der vereinfachten Apparate wesentlich verringern. Sie erhitzen Kohle mit Natron, Kalkhydrat oder Barythydrat in eisernen Retorten und zersetzen so das chemisch gebundene Wasser dieser Basen, das von Kohlensäure auf dem gewöhnlichen Wege befreit wird. Dieses Verfahren ist von der New-York-Oxygen-Company zur Ausführung gebracht worden.

Dass das Leuchtgas grosse Mengen (30 bis 50 Proc.) freies Wasserstoffgas enthält, und zwar um so mehr davon, je höher die Temperatur der Retorten bei der Bereitung des Gases gesteigert wird, ist eine lange bekannte Thatsache. Tessié du Mothay und Maréchal haben gleichzeitig mit dem eben beschriebenen Verfahren von dieser Thatsache Gebrauch gemacht, indem sie vorschlugen, Kohlengas über glühenden Kalk zu leiten, um es in Kohle, hochsiedende Kohlenwasserstoffe und grosse Mengen von Wasserstoff zu zerlegen Zu derselben Zeit (1868 und 1869) hat auch E. Vial[2]) diesen Weg eingeschlagen und die Gasausbeute durch „Decarburirung" dabei verdoppelt und selbst verdreifacht. Schinz bezweifelt den industriellen Erfolg dieses Verfahrens wegen des Aufwandes an Brennmaterial, während er berechnet, dass die Zersetzung von Wasser mittelst Kohle ein doppelt so wohlfeiles Leuchtmaterial giebt als Steinkohlengas. Auch hierbei scheint jedoch

1) Jahresbericht 1868 p. 264.
2) Jahresbericht 1868 p. 264; 1869 p. 226.

wie sich bald ergeben wird, die Abnutzung des Apparats unberücksichtigt geblieben zu sein.

Fragt man zunächst, wie der auf die eine oder die andere Weise gewonnene Wasserstoff leuchtend gemacht wird, so trifft man zwei wesentlich verschiedene Methoden an. Die erste derselben beruht auf Vermengung des Wassergases mit Kohlenwasserstoffen. Selligue benutzte bereits 1834 zu Paris die durch Destillation des bituminösen Mergelschiefers von Autun gewonnenen Oele, um das Wassergas mit leuchtenden Kohlenwasserstoffgasen zu sättigen. White führte später das Wassergas durch Retorten, in welchen Harz oder Kohle in Leuchtgas verwandelt wurde. Sein Verfahren findet sich mit geringen Modificationen unter verschiedenen Namen wieder. Als „*Système de Leprince*“ (*Gas mixte Leprince*) ward dasselbe von industriellen Anstalten in Lüttich, von der Stadt Mastricht und einigen Anstalten der Vieille Montagne in Verviers eingeführt. Vier Jahre später arbeiteten Baldamus und Grüne ein ähnliches Verfahren aus, für welches Schäffer und Walcker[1]) in Preussen ein Patent erhielten. Ihr Verfahren besteht darin, Wasserdampf durch Retorten zu leiten, in welchen Schieferkohle, Torf und andere Brennstoffe zur Rothgluth erhitzt werden. Es unterscheidet sich also von White's Process dadurch, dass die Erzeugung des Wasserstoffes und seine Carburirung in derselben Retorte vor sich geht.

Der Grundlage nach völlig verschieden ist die zweite Methode, den Wasserstoff zur Beleuchtung zu verwenden, welche 1846 Gillard zuerst in Passy bei Paris zur Ausführung brachte. Gillard setzte auf die Brenner, aus welchen das Wassergas ausströmt, Körbe aus Platindraht, die durch das entzündete Gas in helle Weissgluth geriethen, und nannte dasselbe deshalb Platingas (*Gaz platine*). Die Unbeweglichkeit des Lichtes auch bei heftigem Winde, die Vermeidung von Glascylindern, welche nach Verver 22 Proc. Licht absorbiren, und die grosse Helligkeit gereichen dieser Methode zum Vortheil, wenn auch die Intensität des Lichtes Nachtheile im Gefolge hat. In Passy hat sich die Anwendung desselben nicht erhalten, dagegen führte die berühmte Fabrik galvanoplastischer Silberwaaren von Christofle und Co. in Paris dasselbe in ihren Werkstätten und Magazinen, die Stadt Narbonne selbst zur Beleuchtung ihrer Strassen ein.

In neuerer Zeit, besonders seit der Vereinfachung der Wasserstoffbereitung durch Tessié du Motay und Maréchal, hat man auch in Paris auf's Neue Versuche zur Beleuchtung grosser Plätze und Strassen mit „Platingas“ angestellt. Beobachter können Carricaturen jedoch nicht ungerechtfertigt finden, auf welchen Pariser Witzblätter jener Zeit die Spaziergänger auf der Strasse bis zu den Kindern auf dem Arme und Hunden in der Gosse mit Augenschirmen ausstatteten, um ihre Sehkraft zu schonen.

Die technische Literatur, fährt der Verf. fort, hat die Eigenthümlichkeit, dass sie wohl die Einführung neuer Methoden bekannt macht, uns über die Bewährung derselben aber meistentheils im Dunkeln lässt. Sie führt ziemlich vollständige Register über die Geburten, sehr unvollständige aber

1) Jahresbericht 1862 p. 700.

über die weiteren Lebensschicksale und über die Todesfälle von Erfindungen und so sind wir auch über die bleibenden Erfolge der Wasserstoffbeleuchtung mit einer einzigen Ausnahme bisher ohne Nachweis geblieben. Nur über Versuche, welche die Stadt Elisabeth im Staate New-Jersey in Amerika mit Wassergas beleuchten sollten, sind Resultate negativer Art im Jahre 1865 veröffentlicht worden. Starke Abnutzung der Apparate, grosse Betriebskosten, unverhältnissmässiger Consum an Brennmaterial haben die Methode daselbst scheitern lassen.

Um so wünschenswerther erschien es zu erfahren, wie sich dieselbe in Europa bewährt habe, und hierauf gerichtete Bemühungen Oppenheim's sind nicht ohne Erfolg geblieben. Ueber ihr Schicksal in Belgien theilte L. de Koninck, Professor der Chemie an der Universität zu Lüttich u. A. Folgendes mit: „Das System Leprince, welches bekanntlich in der Einführung kleiner Mengen Wassers in die Retorten besteht, in welchen Steinkohle destillirt wird, hatte kurze Zeit lang einen gewissen Erfolg (*une certaine vogue*) vor allem durch zahlreiche Reclame, durch welche man ihm aufhalf. Sein hauptsächlicher Vortheil sollte, wie bekannt, darin liegen, dass er das aus der Retorte austrieb, wozu man heute den Gebrauch des Extractors oder Aspirators vorzieht. In Belgien ist dies System nie zur öffentlichen Beleuchtung benutzt worden. Es diente nur in einigen Fabriken. Seit dem Tode seines Erfinders, welcher vor einigen Jahren eintrat, spricht man nicht mehr davon und es ist, wenn nicht überall, so doch, wenn ich nicht irre, grösstentheils wieder verlassen worden. Das ist der Fall mit der Vieille-Montagne u. s. w.“ H. Landolt (Professor der Chemie am Polytechnicum zu Aachen) bestätigte diese Angaben. Nur im Cockerill'schen Etablissement in Seraing sollte nach ihm gewordenen Mittheilungen die Anwendung des Wassergases noch fortbestehen, in der Simonis'schen Tuchfabrik zu Verviers dagegen nie über das Stadium ungünstiger Versuche hinausgelangt sein, wenn auch verschiedene technologische Schriften entgegenstehende Mittheilungen gegeben haben. In Mastricht, wo das Wassergas längere Zeit zur öffentlichen Beleuchtung diente, hat man, wie Prof. Landolt in Erfahrung gebracht hat, dasselbe nicht bewährt gefunden und es vor zwei Jahren (1873) durch Steinkohlengas ersetzt. Directe Anfragen an die städtischen Behörden daselbst sind ohne Erwiederung geblieben.

Die Angabe, dass das Drummond'sche Licht in englische Militairanstalten eingeführt sei, veranlasste ferner eine Anfrage bei dem Chemiker des Kriegsministerium, Abel in Woolwich. Die Antwort lautete dahin, dass allerdings kurze Zeit hindurch (im Jahre 1864) Versuche damit in zwei Etablissements gemacht worden seien, dass aber die Frage der Einführung niemals in ernstliche Erwägung gezogen worden sei. Die Beleuchtung der galvanoplastischen Anstalt von Christofle mit Wasserstoff ist ebenfalls von nur kurzer und lange vergangener Dauer gewesen. Diese Firma theilte mit dass die Anwendung des Wasserstoffs in ihrer Fabrik seit dem Jahre 1853 aufgehört hat, gewisser Schwierigkeiten (*inconvénients*) halber, die sich hierbei herausstellten. Es blieb noch übrig, über die weiteren Schicksale des

Platingases[1]) in Narbonne Nachrichten einzuholen und um dies mit Sicherheit thun zu können, bot sich kein anderer Weg, als die Gefälligkeit der städtischen Verwaltung in Anspruch zu nehmen. Der Maire von Narbonne übersendete folgende Notiz des Abbé Prax, Chemiker des landwirthschaftlichen Comitiums von Narbonne, welcher sich lange mit jener Frage beschäftigt hat. „Im Mai 1855 wurde ich von der Municipalität nach Paris entsendet, um das Wassergas von Passy zu prüfen. Die Stadt nahm diese Methode der Erleuchtung und Heizung an und schloss mit der Compagnie, welche sich die Narbonnaise nannte, einen Vertrag ab. Seit 1856 war das System von Passy in Narbonne in Ausführung. Nur die Brenner haben wir in mehreren Beziehungen abgeändert, weil die von Passy nicht widerstandsfähig genug waren. Die hohe Temperatur der Retorten verursachte zuweilen den Verlust eines Ofens, und nach manchen Verlusten verliess man dass System der Retorten zu Gunsten eines andern Apparates, des „Cubilot". Gegen Ende von 1858 heizte man denselben mit Holzkohle, die man ihrer Kostspieligkeit wegen bald durch Koks ersetzte. Zur selben Zeit brachten wir an den Brennern und Platinkörben wichtige Veränderungen an, indem wir die letzteren aufhingen, statt sie aufzusetzen. Die Beleuchtung mit Wasserstoff ist glänzend, aber empfindlich (*délicat*). In den Strassen müssen die Laternen gut geschlossen sein. Ein Windstoss zerdrückt den glühenden Platindocht; der Staub führt Sand hinzu, der Platinsilicium bildet und allmälig nimmt das Platin selbst eine schädliche krystallinische Structur an und verflüchtigt sich sogar zum Theil. In Narbonne aber mangelte gegen Ende der Existenz der Compagnie Narbonnaise jede Sorgfalt. Jede Ueberwachung fehlte, und die Erleuchtung war in der Stadt zuletzt unerträglich geworden. So kam man dazu, im Jahre 1865 Kohlengas einzuführen. Was die Heizung anlangt, so kann meiner Ansicht nach nichts an Bequemlichkeit und Wohlfeilheit mit dem Wassergas concurriren." . . . . .

Auf Grundlage dieser Akten müssen die bisherigen Processe der Wasserstoffbeleuchtung offenbar zu deren Ungunsten entschieden werden, wenn es sich dabei um etwas Anderes handeln soll, als um Projectionen von Objecten und transparenten Bildern für die Zwecke des Hörsaals oder der Bühne. (Nichtsdestoweniger scheint uns doch das Wassergas das „Leuchtgas der Zukunft" zu sein[2]). D. Red.)

A. Hilger[3]) (in Erlangen) analysirte ein Leuchtgas, aus den Rückständen der Paraffinbereitung, sog. Paraffinöl dargestellt. Spec. Gewicht 0,724. In 100 Theilen:

28,91	schwere Kohlenwasserstoffe.
54,92	leichte Kohlenwasserstoffe.
5,65	Wasserstoff.
8,94	Kohlenoxydgas.
0,82	Kohlensäure.
99,24	

1) Jahresbericht 1859 p. 643; 1860 p. 582; 1869 p. 733.
2) Jahresbericht 1868 p. 731—734.
3) A. Hilger, Arch. der Pharm. 1874 IV p. 493; Chem. Centralbl. 1874 p. 440.

P. Chappel[1]) (in London) stellt nach einem englischen Patente Petroleumgas dar, indem er trockne Kalksteinstückchen mit Petroleum tränkt und in Gasretorten in üblicher Weise erhitzt. J. F. Parker und A. Wade[2]) stellen (nach einem englischen Patente) Gas dar durch Destillation eines Gemisches von pulverisirter Gaskohle mit 50 Proc. gepulvertem Kalk. Die Ausbeute an Gas sei grösser und der Gas besser. Nach diesem Verfahren kann man auch flüssige Kohlenwasserstoffe vergasen, indem man Kalkbrocken damit imprägnirt und diese dann in einer Retorte bis zum Rothglühen erhitzt. Die erzeugten Gase gehen hierauf durch eine zweite rothglühende Retorte, um die Vergasung der noch verdichtbaren Kohlenwasserstoffe zu bewirken. Nach einem W. D. Ruck[3]) (in London) patentirten Verfahren stellt man das Gas auf folgende Weise dar: Das Leuchtgas ist eine Mischung der gasförmigen Destillationsprodukte von Kohle mit Wasserstoff, und wird dieselbe fabrikmässig durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf in mit Kohle und Eisenspänen chargirte Retorten dargestellt.

Lebreton[4]) liess sich ein System der continuirlichen Gasfabrikation (für Frankreich) patentiren. Die dabei in Anwendung kommende Retorte steht vertikal und hat die Form eines abgestumpften Kegels, welcher mit der breiteren Fläche in einem Wasserbade steht, dessen Wasserhöhe dem zu erwartenden Drucke widersteht. Die Retorte wird zu $^2/_3$ mit einem Brennmaterial wie Koks oder Holzkohle gefüllt. Sobald dasselbe die Temperatur der Retorte angenommen, füllt man das letzte Drittel mit der zu destillirenden Substanz (Steinkohle, Gaskohle). Nachdem die Retorte oben geschlossen, geht das Produkt der Destillation durch die untere rothglühende Schicht, wodurch die Theerprodukte einer neuen Destillation unterworfen werden. Das Gas entweicht durch eine Seitenöffnung. Die producirten Koks dienen zur Heizung der nächsten Beschickung. (Ein ähnliches Patent erhielten Young, Scott u. Stephens[5]) für England.) M. Williams[6]) liess sich in England ein Patent auf die Darstellung von Leuchtgas geben. Ein Gemisch von Wasserdampf und Kohlenwasserstofföldämpfen wird über rothglühende Kohlen geleitet. Ebenso auch C. W. Harrison[7]). Sauerstoffreich gemachte atmosphärische Luft wird durch ein Kohlenwasserstofföl passiren gelassen, und so ein zu Leucht- und Heizzwecken vortreffliches Gas erhalten. Die Vermehrung des Sauerstoffgehaltes der Luft wird dadurch zu Wege gebracht, dass man in die Luft in Wasser oder solch'

---

1) P. Chappel, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1656.
2) J. F. Parker u. A. Wade, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXI Nr. 12 p. 574; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 658.
3) W. D. Ruck, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 742; Polyt. Centralbl. 1874 p. 790.
4) Lebreton, Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 10 p. 476.
5) Young, Scott und Stephens, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 658.
6) W. Williams, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1465.
7) C. W. Harrison, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1467.

eine Flüssigkeit leitet, die mehr Sauerstoff als Stickstoff absorbirt, aus welcher dieselbe dann ausgepumpt wird.

Von der lesenswerthen Abhandlung T. Will's über die neueren Methoden der Gasbereitung [1]) ist nun eine ausführliche deutsche Bearbeitung [2]) veröffentlicht worden.

Torfgas [3]). Wie Prinzhorn [4]) mittheilt, existirt zur Zeit wohl keine Torfgasfabrik mehr. Was die Gründe betrifft, welche dieses allgemeine Aufgeben der Torfgasfabrikation veranlassten, so sind zunächst die bei derselben abfallenden Nebenprodukte weitaus weniger werthvoll als die bei der Gasbereitung aus Steinkohlen. Man erhält bei der Destillation 30 bis 35 Proc. einer sehr zerbrechlichen und dabei aschenreichen Kohle, welche mit dem Koks keinen Vergleich bestehen kann; der Theer, dessen Menge etwa 3 Proc. beträgt, wäre wohl zur Darstellung von Solaröl und Paraffin zu benutzen, giebt aber nicht genug aus; das wässerige Destillat, ein schwach essigsaures Wasser, ist nicht so gut zu verwerthen wie das Leuchtgas der Steinkohlengasfabrikation. Der Vorwurf einer geringern Leuchtkraft, den man stellenweise dem Torfgas gemacht hat, ist wohl daraus zu erklären, dass das verwendete Gas nicht hinreichend von Kohlensäure gereinigt war, denn die Leuchtkraft ist thatsächlich sogar etwas höher als die des Steinkohlengases.

Ueber die Verunreinigungen im Leuchtgas und deren Einfluss auf die Leuchtkraft hat Ch. R. C. Tichborne [5]) eine Reihe von Versuchen angestellt. In einem Vortrag über die Ersatzmittel der Steinkohle für Leuchtgasfabrikationen kam H. Gore [6]) zu folgenden Resultaten: 1) kein Material kann bis jetzt für die Gasfabrikation mit den Steinkohlen concurriren, ausgenommen in Ländern, wo Kohlen nicht zu haben sind; 2) unter den anderweitigen Materialien sind diejenigen am vortheilhaftesten, welche direct zur Destillation benutzt werden können; 3) kein Gas hat Aussicht auf Erfolg, welches eine wesentlich erhöhte Reinigung bedarf; 4) die Carburation hat keine Aussicht auf Erfolg, so lange nicht eine vollkommen homogene und gefahrlose Carburationsflüssigkeit vorhanden ist.

Comprimirtes Gas. Die von dem Franzosen D. Gordon schon 1819 angeregte Idee, Gas aus Bogheadkohle dargestellt zu comprimiren, hat nach Mittheilungen von F. Tieftrunk [7]) der Gasmesserfabrikant J. Pintsch in Berlin neuerdings für das Oelgas aus Braunkohlentheerölen wieder aufgegriffen und durch unermüdlichen Eifer mit Ueberwindung vieler technischen Schwierigkeiten zur Erleuchtung von Eisenbahnwaggons zunächst auf der Niederschlesisch-Märkischen Eisenbahn verwendet.

---

1) Jahresbericht 1873 p. 907.
2) Dingl. Journ. CCXI p. 359 u. 445.
3) Vergl. Jahresbericht 1855 p. 438, 441; 1859 p. 633, 635; 1864 p. 693, 694.
4) Prinzhorn, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 405.
5) Ch. R. C. Tichborne, Chemic. News 1874 XXX Nr.
6) H. Gore, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 28.
7) Vergl. Ferd. Tieftrunk, Die Gasbeleuchtung. Stutt

Wie Payen vom Bogheadgas beschreibt, wendet Pintsch verzinnte, schmiedeeiserne Cylinder an, um das auf 6 Atmosphären comprimirte Oelgas aufzubewahren. Die Cylinder sind unter den einzelnen Waggons befestigt; zum Füllen mit comprimirtem Gas werden diese auf einem Nebengeleise einem Gas von 10 Atmosphärendruck haltenden grösseren Kessel genähert, welcher mit einem langen, horizontalliegenden Rohr in Verbindung steht, das in entsprechenden Entfernungen für sämmtliche zu einem Zuge gehörenden Waggons Abzweigungen besitzt. Durch Kuppeln dieser mit den Recipienten und durch Oeffnen der Hähne geschieht die Ueberfüllung des Gases in kurzer Zeit. Von den Recipienten fliesst das Gas durch 0,015 Meter starke Röhren nach einem empfindlichen Regulator, der den Druck von 6 Atmosphären auf 0,030 Meter Wassersäule ohne Zittern der Flammen vermindert und von hier durch 0,007 Meter weite Rohre nach den Brennern, die 20 bis 25 Liter Gas pro Stunde consumiren. Ein Recipient liefert Gas für eine Tour von Berlin nach Wien und zurück oder von Berlin nach Frankfurt und zurück. Die Einrichtung pro Wagen kostet 600 Mark, für Rüböl 123 Mark, die Beleuchtung mit Gas pro Flamme und Stunde 2,5 Pf., mit dem bisher üblichen Oel 6,125 Pf. Die Unterhaltungskosten betragen pro Flamme und Stunde bei Gas 0,123 Pf., bei Oel 1,7 Pf. Die Ersparniss bei Gaseinrichtung beträgt daher pro Flamme und Stunde 5,2 Pf. Das Calcül ergiebt ferner eine völlige Deckung der jährlichen Zinsen und Mehrkosten für Gas bei 330 Waggons in drei Monaten. Es ist unzweifelhaft, dass intelligente Bahnverwaltungen von diesem Fortschritt Nutzen ziehen werden und damit die Oelgasfabrikation erneuten Aufschwung nimmt.

Im „*Cleveland Herald*“ giebt J. S. Newberry[1]) einen interessanten Bericht über die Gasbrunnen in Amerika, dem wir Folgendes entnehmen. Kohlenwasserstoffgase, welche zur Beleuchtung und zur Heizung geeignet sind, entströmen dem Erdboden in vielen Gegenden. Die Chinesen gebrauchen das natürliche Gas schon seit mehreren hundert Jahren in verschiedenen Provinzen ihres Reiches. In den Vereinigten Staaten benutzt man das Gas, welches den Salzquellen des Kanawha-Thales entströmt, gleichfalls seit vielen Jahren, um Abdampfpfannen damit zu heizen. Die Stadt Fredonia im Staate New-York wird seit reichlich 40 Jahren ganz oder theilweise mit natürlichem Gase beleuchtet. Das Gas, welches beim Bohren der Oelbrunnen in den westlichen Staaten sich oft so reichlich entwickelte, wurde früher als nutzlos und sogar als ein gefährliches Nebenprodukt betrachtet. Seit einigen Jahren wird es jedoch in vielen Localitäten angewendet, und man bohrt jetzt sogar schon, um nur Gas zu erhalten. Mitunter sind die Gasbrunnen sehr reich und liefern ein Gas, welches man für die Zwecke der Beleuchtung und Heizung sehr vortheilhaft verwenden kann. Im oberen Cumberland, in Kentucky sammelt sich das Gas in solchen Mengen unter den untersten silurischen Kalkschichten, dass mitunter Hunderte von Tonnen von Fels und Erde durch die Gewalt desselben emporgeschleudert werden. Man nennt

---

1) J. S. Newberry, Journ. f. Gasbeleuchtung 1874 p. 64; Polyt. Centralbl. 1874 p. 859.

diese Explosionen dort „Gas-Vulkane". In Ohio kommt fast aus den sämmtlichen Brunnen des Oeldistrictes Gas. Zwei derselben, von *P. Neff* bei Kenoyn College in Knox County, sind besonders merkwürdig. Diese Brunnen sind 1866 gebohrt, in der gleichen geologischen Formation, welche das Oel im Oil Creek, Pa., liefert. In der Tiefe von 600 Fuss kam man bei beiden Brunnen auf eine Schicht, aus welcher Gas in solcher Menge ausströmte, dass es die Bohrapparate heraus warf und einen Wasserstrahl von mehr als 100 Fuss in die Höhe trieb. Einer dieser Brunnen wurde so mit Röhren versehen, dass das Wasser ausgeschlossen wurde, und nun strömt seit 5 Jahren das Gas durch ein $2^1/_2$zolliges Rohr mit solcher Vehemenz aus, dass man das Geräusch schon in weiter Entfernung hört. Wenn es angezündet wird, so bildet sich eine Flamme von 15 Fuss Länge und bis zu 8 Fuss im Durchmesser. Der andere Brunnen, welcher nicht mit Röhren versehen ist, wirft immer in Intervallen von einer Minute das Wasser aus und bildet so einen intermittirenden Springbrunnen von 120 Fuss Höhe. Ein anderer Gasbrunnen befindet sich zu West-Bloomfield, New-York. Die Tiefe desselben ist 500 Fuss, und das Gasquantum, welches er liefert, beträgt nach Prof. *Wurtz* ca. 15 Kubikfuss per Secunde. Man will das Gas auf 20 Meilen (engl.) Entfernung nach der Stadt Rochester hin leiten. Bei Erie in Pennsylvanien sind jetzt 25 Brunnen meist zum Zwecke der Gasgewinnung eigens gebohrt und in vollem Betriebe. Zu Conneaut und Painesville in Ohio sind gleichfalls Gasbrunnen mit vollständigem Erfolge gebohrt, eben so an manchen anderen Orten des Westens. Die Leuchtkraft des Gases der Brunnen zu West-Bloomfield, Fredonia und Erie stellt sich auf 7 bis 8 Kerzen oder reichlich halb so hoch, wie das Gas, was in den Anstalten sonst künstlich erzeugt wird. Es hat gewöhnlich einen Geruch nach Petroleum und enthält ein geringes Quantum condensirbarer Petroleumdämpfe; dabei ist es schwerer als das gewöhnliche Steinkohlengas. Es enthält Kohlensäure und Kohlenoxyd; wenn es künstlich gereinigt wird, so steigt die Leuchtkraft bedeutend. Wenn man es direct zu den Brennern führt und diese nicht fortwährend brennen lässt, so platzen wohl die Röhren. Das Manometer zeigte bei einem Brunnen des Hrn. *Neff* in kürzester Zeit 180 Pfd., den höchsten Druck, welchen es überhaupt noch zeigte. Dabei hat das Gas nicht den eigenthümlichen Geruch, welchen das Steinkohlengas besitzt.

Foulis[1]) (in Glasgow) construirte eine *Maschine zum Füllen und Entleeren der Gasretorten*. Die Maschine zum Entleeren der Retorten arbeitet getrennt von derjenigen zum Füllen derselben. Sie besteht aus einem eisernen Gestell, auf welchem über einander eine Anzahl Cylinder mit Ausziehkrücken angebracht sind, welche der Höhenlage der Retorten entsprechen. Das Gestell ruht auf Rädern und wird vor den Oefen hin und her gefahren. Jede Ausziehkrücke bildet das Ende einer Kolbenstange, deren Kolben sich in einem schmiedeeisernen Cylinder von ca. $3^1/_2$ Zoll Durchmesser in der Richtung der Länge der Retorte bewegt. Dieser Cylinder ruht

1) *Foulis*, Journ. f. Gasbeleuchtung 1874 p. 359; Polyt. Centralbl. 1874 p. 898.

in der Mitte, ähnlich einer Kanone, in Zapfenlagern auf und lässt in verticaler Richtung eine geringe Bewegung zu. Das Zuführungsrohr für das Wasser, welches bis zur Maschine hin beweglich ist, endigt für jeden Cylinder in einem am Gestelle angebrachten Vierweghahn, dessen Abgangsröhren an die beiden Enden des Cylinders vor und hinter den Kolben geführt sind, während ein weiteres Abgangsrohr das verbrauchte Wasser ableitet. Tritt Wasser am hinteren Ende des Cylinders ein, so senkt sich dieser um ein Geringes, während die Krücke vorn in die Höhe steigt; der Kolben geht nach vorwärts und führt durch eine eigenthümliche vierfache Uebersetzung die Krücke in die Retorte ein. Lässt man Wasser an der anderen Seite des Kolbens ein, so senkt die Krücke sich zunächst in den Koks ein, und bei der Rückwärtsbewegung des Kolbens wird dieser aus der Retorte gezogen. Das verbrauchte Wasser läuft durch das Abflussrohr theilweise in einen Sammelcanal, um wieder aufgepumpt zu werden; ein anderer Theil wird zum Ablöschen des Koks verwendet. Es ist zweckmässig, das Ausziehen einer Retorte nicht auf ein Mal vorzunehmen, sondern, wie beim Handbetriebe, in mehreren Absätzen. Bei einem Drucke von 70 Pfd. genügt ein Zeitraum von weniger als einer Minute, um eine Retorte zu ziehen. Die Bewegung der Maschine in der Längsrichtung des Retortenhauses geschieht durch einen besonderen horizontalen Cylinder, dessen Kolben gleichfalls durch Wasser getrieben wird. Die gezahnte Kolbenstange überträgt die Bewegung zunächst auf ein Stirnrad, und dieses greift, je nachdem der Kolben nach der einen oder nach der anderen Seite bewegt wird, in ein links oder rechts sitzendes anderes Stirnrad ein. Durch das abwechselnde Eingreifen wird es erreicht, dass die hin- und her gehende Bewegung des Kolbens eine fortlaufende Bewegung der Laufräder nach einer Richtung hin bewirkt.

Die Maschine zum Füllen der Retorten ruht gleichfalls auf einem eisernen Gestell mit Laufrollen, ist aber so eingerichtet, dass nur eine einzige verstellbare Schaufel für die sämmtlichen Retorten benutzt wird. Die Schaufel hat wie gewöhnlich einen halbrunden Querschnitt und die Länge der Retorten; an ihrem hinteren Ende ist sie indess durch einen vollen Cylinder noch um ein Stück verlängert. Die Schaufel sammt dem fest damit verbundenen Verlängerungscylinder liegt auf zwei Walzen, die mittelst Räder auf dem Rahmen der Maschine laufen, und zwar laufen die vordersten Räder auf der oberen Fläche des I-förmigen Rahmens, die hintersten Räder auf dem unteren Rande desselben, also etwas tiefer. Die hintere Walze läuft mit der Schaufel vorwärts und rückwärts; die vordere läuft dagegen nur bis an das Ende der Maschine; dort wird sie zurückgehalten, und die Schaufel gleitet über sie hinweg. Die zwei Walzen kommen, wenn die Schaufel ganz vorgeschoben ist, ganz dicht zusammen zu liegen, die Schaufel ruht in der Retorte, und es ist ihr so viel freie Bewegung gestattet, dass sie sich den etwaigen Unregelmässigkeiten in derselben anbequemen kann, gerade so, als wenn das Laden mit der Hand geschieht. Die Bewegung der Schaufel wird durch einen Cylinder von 3 Fuss Länge und 6 Zoll Durchmesser bewirkt. Eine gezahnte Kolbenstange geht nach beiden Seiten aus dem Cylinder heraus und trägt an den Enden Rollen, mittelst deren die erforderliche Ueber-

[...] Krahnen üblich ist. Die Enden der
[...] mit der Ladeschaufel verbundenen Cylinder. Wenn
[...] Kolbencylinder eingelassen wird, so wird zuerst die Schaufel
[...] die Retorte vorgeschoben; dann wird die Falle, welche die Schaufel an
der Drehung verhinderte, gelöst, und beim weiteren Vorwärtsbewegen des
Kolbens die Schaufel gedreht. Ist auf diese Weise der Inhalt entleert, so
wird der Vierweghahn umgestellt, der Kolben macht den umgekehrten Weg,
die Schaufel wird heraus gezogen, die Falle wieder eingehängt, und die
Manipulation beginnt von Neuem.

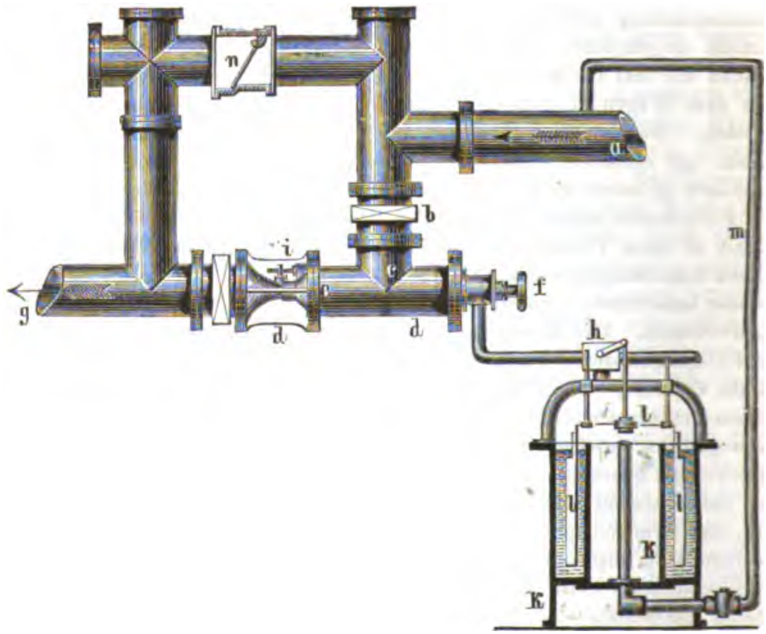
Das Füllen der Ladeschaufel geschieht in folgender Weise: Kästen
von der Grösse und Länge der Schaufel werden beladen auf einem Wagen
neben die Maschine gefahren, so dass jeder Kasten die Kohlen für eine
Retortenladung enthält. An der Maschine sind zwei leichte hydraulische
Krahne angebracht, und durch zwei Kolbencylinder wird das Heben der
Kästen wie das Drehen der Krahne in der Weise bewirkt, dass die Kästen
von dem Wagen weggenommen und genau über die Ladeschaufel gebracht
werden. Nun ist aber die Construction der Kästen der Art, dass der nach
unten aus einander schlagende Boden beim Aufheben durch Ketten ge-
schlossen gehalten wird. Lässt man einen geschlossenen Kasten alsdann auf
die Füllschaufel nieder, so wird die Kette schlaff, der Boden öffnet sich, und
damit er beim Wiederaufheben sich nicht wieder schliesst, wird die Kette
durch Einschnappen eines Hebels, an dem sie befestigt ist, verhindert, sich
wieder anzuziehen. So entleert sich der Inhalt der Kästen von selbst in die
Ladeschaufel. Das Heben und Senken der ganzen Maschine, sowie das Hin-
und Herfahren derselben im Retortenhause geschieht ebenfalls durch hydrau-
lische Cylinder. Der Mann, welcher die Maschine bedient, steht hinten auf
einem Trittbrett und bewirkt durch Handhabung der vier Hähne sämmtliche
Bewegungen, welche die Maschine zu machen hat. Die Wassermenge,
welche man gebraucht, hängt natürlich vom Druck ab; denn je höher dieser
ist, um so kleiner kann man die Kolbencylinder machen. Es ist zu empfeh-
len, eine Druckpumpe mit der Maschine der Anstalt zu verbinden, und einen
Accumulator anzulegen, sowie das Wasser wieder in den Saugebrunnen
zurückzuleiten. Vier Mann bedienen mit dieser Maschine 60 einfache Re-
torten per Stunde; in kleineren Anstalten können zwei Mann 30 Retorten
per Stunde bedienen. Die Arbeit ist leicht, und die Mannschaft kann 2 Stun-
den lang ohne Aussetzen mit dem Ziehen und Laden fortfahren; dann be-
dürfen die Maschinen einer halbstündigen Ruhe, um gereinigt und geölt zu
werden.

Ueber Dampfstrahl-Gasexhaustoren lieferte F. Tief-
trunk[1]) (in Berlin) folgende Notizen. Seit geraumer Zeit benutzt man die
Eigenschaft des Dampfes flüssige Körper mit sich zu reissen, wenn er aus
einer engen Düsenöffnung in einen erweiterten Raum tritt. [...]asser wird in
Folge hiervon in einen Kessel gedrückt, der selbst drei Atmo[...]hären Ueber-
druck hat. Der Dampfverbrauch ist jedoch hierbei deshalb ni[...]t unbedeutend,

1) F. Tieftrunk, Originalmittheilung (eingelaufen am [...] Dec. 1874).

weil der Dampf sich plötzlich vollkommen in Wasser verwandelt. Weniger hemmend auf die Fortbewegung und wesentlich dampfersparend aber wirkt ein Injector, wenn er nur eine elastische Flüssigkeit saugt und mit sich reisst; regelmässig deshalb, weil die Uebertragung der Bewegung des Dampfes auf ein Gas eine den Stoss vollständig vermeidende ist. Für das Wegsaugen des Steinkohlenrohgases von den Retorten haben Gebr. Körting in Hannover derartige Apparate construirt, welche bestimmt sind, mit anderen Exhaustor-Constructionen ihrer Einfachheit und Billigkeit wegen zu concurriren. Das bei *a* (Fig. 82) zu saugende Gas passirt ein Schieberventil *b* und tritt bei *c*

Fig. 82.



in den Dampfstrahlexhaustor *dd* ein. Bei *e* befindet sich eine Dampfdüse, in die durch das Dampfventil *f* der Dampf strömt, der aus seiner Umgebung das Gas mit sich fortführt, das nun nach den Reinigern gelangt. Bei *i* sitzt eine Spindel oder Regulirscheibe, deren Zeiger für verschiedene Jahreszeiten entsprechende Maximalleistung angiebt. Die Regulirung des Dampfes geschieht durch eine Drosselklappe *h*, deren Hebelarm durch einen auf der kleinen Gasbehälterglocke *l* angeschraubten Stab den Dampfzufluss vergrössert, wenn vor dem Exhaustor, also in der Rohrleitung *a* Gasdruck entsteht, weil dann das Gas durch *m* unter die Glocke *l* gelangt und diese hebt. Steht der ganze Apparat still, so kann das Gas durch den Beipass *n* entweichen und ebenfalls nach den Reinigern strömen. Man versuchte anfangs

den Apparat zwischen Retorten und Condensatoren einzuschalten, weil man den nicht condensirten Wasserdampf durch erhöhte Thätigkeit ersterer zu beseitigen gedachte, musste aber, da die Condensatoren sich zu verstopfen drohten, die Translocirung zwischen Scrubber oder Waschmaschine und Reiniger bewerkstelligen. Als besondere Vorzüge gegenüber den Kolben-, den Beale'schen Exhaustoren und den Schiele'schen Flügelventilatoren giebt man an ihre viel grössere Billigkeit, die geringe Abnutzung, den Wegfall eines jeden Bewegungsmechanismus, die verhältnissmässige Leichtigkeit, den Apparat an jeder Stelle der Rohrleitung einzuschalten, sowie die Möglichkeit, den Apparat nach Einstellung ohne besondere Wartung gebrauchen zu können. Das Gas gelangt bei diesen Apparaten sehr erwärmt (20—40° R.) in die Reiniger; in wie weit dies nun vortheilhaft ist, bleibt noch durch weitere Versuche zu constatiren. Die gebrauchte Reinigungsmasse soll in der Hälfte der Zeit regeneriren; es ist jedoch denkbar, dass sie bei mehrmaligem Gebrauch so feucht wird, um wegen erhöhtem Druck störend auf den ganzen Betrieb zu wirken. Neuesten Datums wendet man sogar Dampfstrahlexhaustoren an Luft durch die abgestellten Reiniger, in denen die soeben gebrauchte Reinigungsmasse liegen blieb, zu saugen oder zu drücken, und hat für einige Male der Regeneration günstige Resultate erzielt. Selbst wenn die Leitungen hinter der Reinigung 30 M. und länger waren, gelangte das Gas mit 16—20° R. in die Zähler. Da solche Temperaturen die direct gefundenen Zahlenwerthe der Stationsgaszähler beeinflussen würden, ist eine zweite Condensation des gereinigten Gases zwischen Reinigung und Stationszähler nicht wohl zu umgehen. Wenn auch kleinere Gasanstalten hierfür wohl leicht Sorge tragen können, so erscheinen grossen Werken die Gesammteinrichtungen für Dampfstrahlexhaustoren noch der Ueberlegung werth. Es liegt hier einer der vielen Vorschläge vor, die für kleinen und mittelgrossen Betrieb vereinfachend wirken, deren Werth aber für grosse Gaswerke noch zu erhärten ist.

E. Grahn[1]) hat ebenfalls Versuche ausgeführt über die Regeneration der zum Reinigen des Leuchtgases dienenden Eisenoxydmasse mittelst des Dampfstrahl-Gebläses. Er stellte zunächst Versuche in kleinem Maassstabe an, um festzustellen, welchen Einfluss Feuchtigkeit und Wärme auf die Dauer der Regeneration ausüben. Es wurden Proben von gebrauchter Reinigungsmasse auf ca. 20, 40, 50, 60 und 75° C. erwärmt und dauernd erhalten, und zwar wurden jeder Temperatur zwei Proben ausgesetzt, von denen die eine trocken blieb, die andere aber durch Besprengen mit Wasser feucht erhalten wurde. Die beiden Proben von 20° bedurften zu ihrer Regeneration, gleichgiltig ob trocken oder feucht, über 7 Stunden; die Proben von 40° waren trocken in $3^1/_2$, feucht in 3 Stunden, die Proben von 50° trocken in $2^1/_2$, feucht in 2 Stunden, die Proben von 60° trocken in 2, feucht in $1^1/_4$ Stunde, die Proben von 75° endlich trocken in $1^1/_2$, feucht in $^3/_4$ Stunde regenerirt. Diese Versuche

1) E. Grahn, Journ. f. Gasbeleuchtung 1874 p. 536 u. 614; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1177 u. 1409.

genügten, um die günstige Einwirkung der feucht-warmen statt der trocken-kalten Luft festzustellen, und der Verf. machte daher die Gebrüder Körting auf diese neue Anwendung ihres Apparates für die Gastechnik aufmerksam.

Es war nun noch die Frage zu beantworten, ob die Reinigungsmasse sich bei der Regeneration in den Kästen nicht zu stark erhitzen werde. Dies konnte nur im wirklichen grossen Betriebe geschehen, weshalb der Verf. sich kleine Dampfstrahl-Gebläse dazu anfertigen liess. Die Reinigung geschieht bei ihm durch verschiedene Systeme von je vier Kästen, deren jeder 1,90 Meter lichte Breite und 3,80 Meter lichte Länge hat. Die Reinigungsmasse (manganhaltiger Brauneisenstein von den Krupp'schen Gruben bei Braunfels ohne jede Beimischung) wird in zwei Lagen von je 0,4 Meter Stärke eingebracht, so dass jeder Kasten ca. 6300 Kilo Masse erhält. Zum ersten Versuche wurde ein Kasten, welcher Masse enthielt, die schon seit Januar d. J. in Benutzung war, am 20. April in Betrieb gesetzt, und es blieb derselbe bis zum 17. Mai in Thätigkeit. Während dieser Zeit ist er 20 Tage lang im Betriebe gewesen, indem er während der übrigen Zeit ausgeschaltet war, um fünf Mal regenerirt zu werden. Der Kasten hat während seiner sechsmaligen Thätigkeit im Ganzen 91,800 Kubikmeter oder jedes Mal 15,300 Kubikmeter Gas durch sich hindurch gehen lassen, so dass, wenn man eine gleich starke Wirkung jedes der vier Kästen der Abtheilung annimmt, zwischen je zwei Regenerationsperioden nur 3822 Kubikmeter Gas gereinigt sind. Es ist hierbei wohl im Auge zu behalten, dass die verwendete Masse alte Masse war, und dass keine Kenntniss über die beste Art der Kornstärke der Masse vorlag. Der Druck am Eintritte in den Kasten betrug beim Anfange der Benutzung 140 Millim. Wassersäule und stieg nach und nach bis auf 244 Millim., was zuletzt die Veranlassung zu seiner Ausschaltung gab. Die Masse war zu fest geworden. Die Regeneration wurde in der Weise bewirkt, dass der Deckel des Kastens abgehoben, und der Austritt desselben durch einen Klotz verschlossen wurde, während in den Eintritt des Kastens durch ein Körting'sches Dampfstrahl-Gebläse feuchte, warme Luft eingetrieben wurde. Durch eingesetzte Röhren konnte man die Temperatur im Kasten auf dem Boden desselben und in der unteren und der oberen Schicht der Reinigungsmasse messen. Die Temperatur der eingeblasenen Luft direct hinter dem Gebläse betrug fast constant 45° C., während der Druck derselben von 10 Millim. Wassersäule bei der öfteren Wiederholung der Regeneration allmälig bis auf 20 Millim. stieg. Die Regeneration selbst nahm eine Zeit von 7 bis 12 Stunden in Anspruch; im Durchschnitt war sie in 10 Stunden beendet. Die Temperatur über dem Boden des Kastens betrug im Durchschnitt beim Beginne der Regeneration 42° und fiel bis zur Beendigung derselben bis auf 30°. Ueber der unteren Horde war die Temperatur zu Anfang der Regeneration 41 bis 46, im Durchschnitt 44°, und sie stieg während des Processes auf 47 bis 53, im Durchschnitt auf 50°, während sie am Ende der Regeneration wieder auf durchschnittlich 31° fiel. Ueber der oberen Horde war sie im Anfange 36 bis 46, im Durchschnitt 43°, stieg während des Processes auf 48 bis 56, im Durchschnitt auf 51°

und sank gegen das Ende desselben auf durchschnittlich 32°. Es fand also in der untersten Lage eine allmälige Steigerung von 6°, in der oberen von 8° und darauf ein Zurückgehen dieser Maximaltemperatur gegen Ende des Processes in der unteren Lage und in der oberen Lage um 19° statt. Da die Temperatur die Höhe von 56° nicht überstieg, so war auch der Beweis der Möglichkeit der nicht zu starken Erhitzung im Kasten selbst geliefert. In der Verringerung des Luftzutritts, nämlich der Zuführung eines verhältnissmässig grösseren Dampfquantums hat man übrigens einen Temperatur-Regulator in der Hand. Vom 8., resp. 9. Mai an hat der Verf. sieben verschiedene Kästen ausser dem oben erwähnten in Betrieb gehabt und jeden derselben bis zum 17., resp. 19. Mai zwei Mal, resp. drei Mal regenerirt. Die Regeneration nahm auch hier 7 bis 11, im Durchschnitt 10 Stunden in Anspruch, und es hatten jeden Kasten zwischen 2 Regenerationen durchschnittlich 15,200 Kubikm. Gas passirt.

Um noch einen Anhalt über den Verbrauch an Dampf zu bekommen, hat der Verf. das Luft- und Dampfgemisch des Gebläses unter genau denselben Bedingungen, wie sie bei der Regeneration vorhanden waren, durch eine Kühlschlange geleitet und den Dampf, zu Wasser condensirt, aufgefangen. Es hat sich dabei ergeben, dass pro Stunde 5 Liter, also für eine Regeneration 10 $\times$ 5 oder 50 Liter Wasser, in Dampf verwandelt, nöthig waren.

Seit der Anstellung dieser Versuche wird in der von dem Verf. geleiteten Gasanstalt die Regeneration nun ununterbrochen und mit dem besten Erfolge in der beschriebenen Weise betrieben. Es hat sich nur ein Uebelstand herausgestellt, der nach einer längeren Benutzung der Kästen zu einem Ausbringen derselben Veranlassung giebt, nämlich die mit der Zeit eintretende zu feste Lagerung der Masse und dadurch veranlasste zu bedeutende Druckerhöhung in dem Kasten; doch werden auch hier Versuche mit der Zeit zu einem besseren Resultate führen. Der Verf. hat die Masse in verschiedener Korngrösse verwendet und, um die Körner völlig rein (ohne Staub) in feinen Theilen zu erhalten, vor dem Sieben trocknen lassen. Nach über vierwöchentlichem Gebrauche stellte sich ein Wachsen des Druckes heraus. Die Masse wurde dann, nachdem sie regenerirt war, aus dem Kasten geworfen und direct wieder hinein gebracht, wobei man aber die zusammengeballten Klumpen zerkleinerte. Die Kästen arbeiteten dann wieder so gut, wie zu Anfang. Die Kosten für die Reinigung werden durch Anwendung dieses Verfahrens wesentlich verringert; an Reinigungsmaterial ist ein viel geringeres Quantum auf Lager erforderlich, und der an manchen Orten spärlich bemessene Regenerirraum kann auf ein Minimum beschränkt werden. Im Anfange ist allerdings eine gewisse Aufmerksamkeit auf die Temperatur im Kasten nöthig, damit man erst durch richtige Stellung des Luftzutrittes eine zu starke Erhitzung zu vermeiden lernt. Die bei der Regeneration den Reinigungsraum erfüllenden schwefligen Gase können leicht dadurch entfernt werden, dass man den Kasten mit einem aus Zeug gebildeten Deckel verschliesst, an welcher sich ein weiter Schlauch befindet, den man ins Freie führt. Eine häufigere Beobachtung der Oberfläche des Kastens ist, nament-

lich wenn man mit dem Verfahren erst zu arbeiten beginnt, angemessen, ja nothwendig, und es kann ein solcher leichter Deckel bequem gelüftet werden.

Jos. Krost[1]) (in Prag) lieferte eine durch Abbildungen erläuterte ausführliche Beschreibung der Condensationsapparate von P. Audouin u. E. Pelouze[2]).

A. V. Harcourt und F. W. Fison[3]) schildern ein Verfahren zur Gewinnung von Schwefel und Ammoniaksalz aus dem zur Reinigung des Leuchtgases benutzten Eisenoxyde. Dieses Verfahren bezieht sich auf die Reinigung des Gases mit Eisenoxyd und unterscheidet sich von dem bisherigen darin, dass das Material während der Regeneration mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyde angefeuchtet, und dass ein Theil der Masse von Zeit zu Zeit in folgender Weise behandelt wird: Zuerst wird die Masse mit Wasser ausgelaugt, und zwar in einem ähnlichen Apparate, wie er zum Auslaugen der Asche benutzt wird. Die Lösung enthält Ammoniaksalze; sie wird mit einem kleinen Ueberschusse von Schwefelsäure gemischt und giebt beim Abdampfen Krystalle von schwefelsaurem Ammoniak. Die Masse wird dann (wahrscheinlich nach vorheriger Oxydation an der Luft) mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, welche das Oxyd auflöst und den Schwefel zurücklässt. Diesen Schwefel kann man ohne weiteres trocknen. Das Eisenoxyd welches durch diesen Process von seinem Ammoniak und Schwefel befreit wird, geht in schwefelsaures Eisenoxyd über und wird als solches wieder in die Reiniger gebracht. Durch Einwirkung des Ammoniaks im Gase wird die Schwefelsäure zu schwefelsaurem Ammoniak gebunden und das Eisenoxyd wird frei. Um alles Ammoniak, welches sich in den Retorten bildet, durch diesen Process zu gewinnen, wird vorgeschlagen, die Condensationsprodukte von der Hydraulik und den Kühlapparaten durch ein Gefäss hindurch zu führen, welches mit Dampf geheizt wird und durch den oberen Theil dieses Gefässes einen Strom gereinigten Gases hindurch zu leiten, welcher von da aus nochmals durch die Condensation und die Reiniger geht. E. Priwoznik[4]) beobachtete die Bildung von schwefelsaurem Ammoniak beim Verbrennen von Gas. Er fand, dass der Beschlag an den Gascylindern und den Rauchschalen der Gasflamme ausserdem aus schwefelsaurem Kali, Natron und Kalk bestehe. Th. Gerlach's Arbeit über das Gaswasser ist S. 413 besprochen worden.

Ueber die Zusammensetzung des Acetylenkupfers[5]) und den Acetylengehalt des Leuchtgases giebt R. Bloch-

---

1) Jos. Krost, Mittheil. des Architekten- u. Ingen.-Ver. für Böhmen 1874 p. 101; Polyt. Centralbl. 1875 p. 28.

2) Jahresbericht 1873 p. 920.

3) A. V. Harcourt u. F. W. Fison, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 757 p. 243; Journ. f. Gasbeleuchtung 1873 p. 549; Polyt. Centralbl. 1874 p. 136; Chem. Centralbl. 1874 p. 155.

4) E. Priwoznik, Dingl. Journ. CCXIII p. 223; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1304; Chem. Centralbl. 1874 p. 679.

5) Jahresbericht 1860 p. 617; 1862 p. 708.

mann[1]. Aufschluss. Das Acetylen (C_2H_2) wird bekanntlich von einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung in grosser Menge absorbirt, indem ein rother, sehr explosiver Niederschlag, das sogenannte Acetylenkupfer, entsteht. Verf. hat diesen Niederschlag wiederholt analysirt und dabei übereinstimmende Resultate erhalten. Dieselben führten zu der empirischen Formel $C_2H_2Cu_2O$. Die Bildung dieser Verbindung erklärt sich hiernach folgendermaassen:

$$Cu_2Cl_2,\ 2NH_3 + H_2O + C_2H_2 = C_2H_2Cu_2O + 2NH_4Cl.$$

Die Zersetzung derselben durch Mineralsäuren würde ausgedrückt werden durch:

$$C_2H_2Cu_2O + 2HCl = C_2H_2 + Cu_2Cl_2 + H_2O.$$

Nach der Ermittelung der procentischen Zusammensetzung des Acetylenkupfers bestimmt Blochmann das Acetylen in Gasgemischen aus dem Kupfergehalt des beim Durchleiten durch eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung erhaltenen Niederschlages. Auf diese Weise hat er zwei parallele Acetylenbestimmungen mit dem Königsberger Leuchtgase vom 24. Februar d. J. ausgeführt und den Gehalt an Acetylen zu 0,063 und 0,064 Vol.-Proc. gefunden. Zur Bestimmung dienten nicht viel über 10 Liter Leuchtgas. Landolt fand im Jahre 1864 im Bonner Leuchtgas 0,07 Vol.-Proc.; Berthelot führt den Gehalt des Pariser Leuchtgases an Acetylen als nur einige Zehntausendtel kaum übersteigend auf. Dass durch eine zurückgeschlagene Flamme des Bunsen'schen Brenners reichliche Mengen von Acetylen gebildet werden, gab Rieth[2]) an. Eine Analyse der Verbrennungs- und Zersetzungsgase einer solchen Flamme, die vor dem Zurückschlagen 0,120 Meter gross war, und bei welcher der Luftzutritt so regulirt wurde, dass die letzte Spur des leuchtenden Theiles eben verschwunden war, theilte Blochmann[3]) früher mit. Nach den gasometrischen Methoden fand er in denselben 0,96 Vol.-Proc., nach einer Kupferbestimmung 0,80 Vol.-Proc. Acetylen, also etwa das 12fache des ursprünglichen Gehaltes.

Ueber den Gasretorten-Ofen von Müller und Eichelbrenner[4]) sind folgende Notizen veröffentlicht worden. „Dieser Ofen ist mit Gasheizung versehen, und die zum Verbrennen des Gases bestimmte Luft wird dadurch, dass man sie durch Kanäle leitet, welche neben den die Feuerluft fortleitenden Kanälen liegen, erhitzt: Etwa 20 Gaswerke in Frankreich haben die Oefen von Müller und Eichelbrenner eingeführt. Wir selbst haben diejenigen in Thätigkeit gesehen, welche auf dem Gaswerke zu Montreuil-sous-Bois eingerichtet sind, und die man durch Vergleichung mit

---

1) R. Blochmann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 274; Polyt. Centralbl. 1874 p. 459.

2) Rieth, Zeitschrift für analyt. Chemie 1867 p. 589.

3) Jahresbericht 1873 p. 930.

4) Müller und Eichelbrenner, Polyt. Centralbl. 1874 p. 1177.

einem anderen Ofen, welcher nicht umgewandelt ist und sich auf derselben Grundmauer erhebt, beurtheilen kann. Wir haben dort dieselben Vortheile gefunden, wie auf den Werken der *Compagnie Parisienne du gaz*, wo man Siemens'sche Oefen anwendet, d. h. eine grosse Sauberkeit und eine vollkommene Regelmässigkeit des Erhitzens mittelst des gasförmigen Brennmaterials. Die Ersparung an Brennmaterial ist unbestreitbar; in dem kleinen Gaswerk zu Montreuil hat man im letzten Winter, natürlich bei regelmässigem Betriebe, 5 Hektoliter gewöhnliche Koks für eine Tonne destillirter Kohlen verbraucht. Ueberdies ist die Einrichtung einfach, leicht und wenig kostspielig; die aus der Construction des Gaserzeugers und der zugehörigen Theile hervorgehenden Mehrausgaben belaufen sich bei einem Ofen für fünf oder sieben Retorten auf ungefähr 700 Frcs. Die Hauptvorzüge, welche aus den Einrichtungen sich ergeben, lassen sich in folgende Punkte zusammenfassen: Leichte und relativ wenig kostspielige Anwendung des neuen Systems bei allen bereits bestehenden Oefen, sehr grosse Bequemlichkeit der Heizung, Verminderung des nöthigen Personals und selbst Wegfallen des Nachtdienstes in kleineren Gaswerken, merkliche Ersparung an Brennmaterial, Verminderung der Unterhaltungskosten und endlich grössere Ausbeute an Gas durch die Möglichkeit, die Temperatur in allen Theilen des Ofens gleichmässiger zu erhalten. Bei unserem Besuch in der Gasanstalt zu Montreuil-sous-Bois haben wir Versuchen mit einer neuen Einrichtung von Oefen mit aufrecht stehenden Retorten, welche durch einen Gaserzeuger gleichmässig erhitzt werden, beigewohnt. Müller und Eichelbrenner hoffen durch diese neue Aufstellung der Retorten, welche von der *Compagnie Parisienne* gleichfalls versucht wird, eine einfachere und zweckmässigere mechanische Füllung und Entleerung zu erzielen, als durch die Maschinen und Verfahren, welche bis jetzt für die horizontalen Retorten versucht worden sind. Diese Versuche geben schon jetzt befriedigende Resultate und liefern überdies weit bessere Koks, als in den gewöhnlichen Retorten erhalten werden."

Rouget[1]) ersann eine Einrichtung zum Konstanthalten des Wasserstandes in den Gasuhren. Man bringt nämlich unterhalb der Gasuhr ein Gefäss mit Wasser an, durch welches das Gas unmittelbar vorher, ehe es in die Gasuhr eintritt, geführt wird. Das Gefäss ist mit mehreren Wänden versehen, welche das Gas zwingen, in langem Wege über dem Wasser hin zu streichen. Der Zweck dabei ist offenbar, dass das Gas unmittelbar vor seinem Eintritt in die Gasuhr mit Feuchtigkeit gesättigt werden soll, um dann in der Uhr selbst keine Abnahme des Füllwassers mehr zu verursachen. Giroud hat der Redaktion des Journals für Gasbeleuchtung Beobachtungen mitgetheilt, welche mit 5 fünfflammigen, 7 zehnflammigen und 2 zwanzigflammigen Uhren der Construction Rouget gegenüber gewöhnlichen nassen Uhren während der Zeitdauer von 11 Monaten gemacht worden sind. Hiernach zeigten die sämmtlichen 14 Uhren zusammen

---

1) Rouget, Journ. für Gasbeleucht. 1874 p. 406; Polyt. Centralbl. 1874 p. 983.

	nach dem System Rouget	gewöhnlicher Construction	Differenz
März . . .	3375 Kubikm.	3335 Kubikm.	40 Kubikm.
April . . .	2711 „	2652 „	59 „
Mai . . .	2227 „	2202 „	25 „
Juni . . .	1640 „	1617 „	23 „
Juli . . .	1821 „	1787 „	34 „
August . .	2039 „	1981 „	58 „
September .	2726 „	2644 „	82 „
October . .	3537 „	3446 „	91 „
November .	4108 „	4013 „	95 „
December .	5137 „	5015 „	122 „
Januar . .	5236 „	5123 „	113 „
	34,557 Kubikm.	33,817 Kubikm.	742 Kubikm. od. ca. 2 Proc.

Die Differenz von 2 Proc. ist dieselbe, welche sich bei den Versuchen ergeben hat, die Schilling bezüglich der Verdunstung des Füllwassers mit einer Anzahl Gasuhren im gewöhnlichen Betriebe in München angestellt hat.

N. H. Schilling[1]) lieferte eine ausführliche Schilderung des (in Wien ausgestellt gewesenen) Gasdruckregulator von Giroud. Diese Regulatoren haben den Zweck, nicht den Druck im Ausströmungsrohr aus der Gasanstalt zu reguliren, sondern den Druck in der Stadt. Deshalb ist von einem entsprechenden Punkte der Stadt ein Rückflussrohr (*tuyau de retour*) bis zum Apparat in der Anstalt zurückgeführt, und dieser Druck wird constant erhalten. Zugleich corrigirt der Apparat diejenigen Fehler, die mit dem Clegg'schen Regulator durch seine Construktion verbunden sind. Beim Clegg'schen Regulator wirkt der Gasbehälterdruck von unten auf den ganzen Querschnitt des Conus, und wenn bei Gasbehältern mit verschiedenem Druck der letztere wechselt, so entsteht hieraus eine Fehlerquelle. Giroud eliminirt den Fehler, indem er eine Vorrichtung anbringt, bei welcher dieselbe Druckdifferenz auch in entgegengesetzter Richtung zur Wirkung gelangt. Ferner ist beim Clegg'schen Regulator das Gewicht der Glocke je nach der Eintauchung verschieden, und diese Differenz führt einen weiteren Fehler in der Druckregulirung herbei. Dies gleicht Giroud dadurch aus, dass er an der Glocke zwei syphonartige Röhren befestigt, deren äusserer Wasserstand mit dem Wasserstand im Apparat communicirt. Je tiefer die Glocke eintaucht, desto höher steigt das Wasser in dem Syphonrohr, desto schwerer wird demnach der Syphon, und der Querschnitt des Rohres ist genau so gross gewählt, dass das Mehrgewicht des Syphons die Gewichtsdifferenz ausgleicht, um welche die Glocke durch das tiefere Eintauchen schwerer wird. Das Umgekehrte ist beim Steigen der Glocke der Fall. Die weitaus bedeutendste Verbesserung scheint uns aber darin zu bestehen, dass Giroud die Reibung vermeidet, welche bei dem Clegg'schen Regulator stattfindet, indem er den Schwerpunkt des beweglichen Theiles unter den

---

1) N. H. Schilling, Journ. f. Gasbeleucht. 1874 Nr. 4 und 5; Dingl. Journ. CCXII p. 458. Vergl. ferner Joh. Stingl, Die Apparate der chem. Grossindustrie in Wien 1873; Wien 1874 p. 37.

Schwimmer hinunterlegt. Als letzten Vorzug führt der Erfinder noch den an, dass sein Apparat compendiöser ist, als derjenige von Clegg, darauf dürfte indess in der Praxis wohl am wenigsten Gewicht zu legen sein. Als Bezeichnung für seinen Apparat hat Giroud den Ausdruck „*Regulateur d'Emission*“ gewählt. Die Regulatoren für Consumenten (*Regulateurs de consommation*) sind insoferne einfacher, als hier das Rückleitungsrohr wegfällt. Auch strömt hier das Gas nicht unter den Regulirungskegel ein, sondern von oben nach abwärts. Dasselbe Princip, wie bei den oben beschriebenen *Regulateurs d'emission* ist auch hier durchgeführt, dass alle Druckwirkungen aufgehoben sind, welche zu Fehlern in der Regulirung Veranlassung geben können. Für einzelne Brenner hat Giroud seine Rheometer construirt, welche sich dadurch von den bekannten Druckregulatoren unterscheiden, dass sie nicht den Druck, sondern die Ausströmungsmenge constant erhalten, gleichviel welchen Brenner man anwendet. Das Gas strömt durch ein vertikales Rohr, in welchem ein Kegelventil spielt, unter eine in Glycerin schwimmende sehr leichte Glocke. Das Kegelventil wird durch die Glocke gehoben. In der Glocke ist oben eine feine Oeffnung, deren Weite so regulirt ist, dass bei einem gewissen Druck und einem gewissen specifischen Gewicht des Gases ein constantes Quantum Gas durchströmt. Das Ganze ist von einem Gehäuse umschlossen, auf dessen oberem Theile das Brennerrohr sitzt. Giroud hat Rheometer für die verschiedensten Gasmengen construirt, für jede Stadt muss nur dann eine Regulirung eintreten, wenn man es mit Gasen von verschiedenem specifischem Gewichte zu thun hat. Einige kleine theoretische Ungenauigkeiten, z. B. die Vernachlässigung der Wanddicke der Glocke, haben für die Praxis keine Bedeutung.

Für die Strassenbeleuchtung ist es bequemer, statt des unteren Kegelventils ein solches oben auf der Glocke zu haben, welches in Form einer conischen Spitze im Brennerrohr spielt. Für Versuche ist das Kegelventil unten, der Fehler jedoch, der durch den variablen Eingangsdruck auf das Ventil von unten veranlasst wird, ist dadurch ausgeglichen, dass sich das Ventil in Form einer hohlen Röhre nach abwärts fortsetzt und mit seinem untersten Ende in Glycerin eintaucht. Bei diesen Apparaten, Photorheometer genannt, ist auch noch eine Umgangsvorrichtung angebracht, durch welche man die Oeffnung in der Glocke vergrössern kann. Durch Combination von mehreren Rheometern für verschiedenen Consum hat Giroud einen weiteren Apparat construirt, welchen er *Analyseur de Becs* nennt.

Ferner ist noch ein weiterer Apparat vorhanden (*Appareil de vérification du gaz par observation d'une minute*); hier wird durch einen Rheometer mit variabler Durchlassöffnung eine Flamme von bestimmter Höhe hergestellt, und dann nach einer Sekundenuhr der Konsum per Stunde ermittelt. Für Strassenleitungen mit verschiedenem Niveau ist noch ein *Valve Souterraine* construirt, bei welchem man im Stande ist, mittelst einer einzigen Hahnbewegung einen beliebigen constanten Druck in einem Rohrdistrikt herzustellen.

Unter dem Namen Excelsior-Gas-Maschine wurde von Th. B. Fogarty (in New-York) ein Apparat construirt, der das Gas —

gleich vielen anderen Apparaten — aus carburirter Luft herstellt, aber sich doch sehr wesentlich und sinnreich von jenen unterscheidet. Nach einer Beschreibung von N. H. Schilling[1]) ist das Gefäss, in welchem das Rohmaterial, Gasolin von 6,6 specifischem Gewicht oder 86° B. enthalten ist, aus starkem Eisenblech und in die Erde eingegraben, so dass es gänzlich mit Erde bedeckt ist, nur ein enges Rohr führt aus demselben herauf und in die kleine eiserne Retorte, in welcher es verdampft wird. Die Retorte ist ein in einem Blechofen eingehängtes Gefäss, welches von unten durch eine Gasflamme soweit erwärmt wird, dass Wasser eben anfängt zu verdampfen. Die Retorte hat oben ein Abzugsrohr, welches wir uns aber vorläufig durch einen Hahn geschlossen denken wollen. Um das Gasolin aus dem unterirdischen Reservoir in die Retorte zu treiben, wird es mittelst einer kleinen Luftpumpe unter einen Luftdruck von 5 bis 10 Pfund per Quadratzoll gebracht. Mit diesem Druck strömt das Gasolin also in die Retorte ein, dort findet die Verdampfung statt, die Dämpfe erhalten ebenfalls Spannung, so lange das Ausgangsventil gesperrt ist; sobald die Spannung in der Retorte derjenigen im Reservoir gleich ist, hält sie dieser das Gleichgewicht, und es strömt kein Gasolin weiter ein. Wir gehen nun zu einem anderen wesentlichen Theile des Apparates über, d. i. ein kleiner Gasbehälter, der durch sein Steigen und Fallen die mechanischen Funktionen der Maschine versieht. Denken wir uns den Behälter im Fallen begriffen. Ist er an seiner tiefsten Stellung angekommen, so öffnet er selbstthätig den Ausgangshahn der Retorte, die gespannten Gasolindämpfe treten aus und strömen unter entsprechender Geschwindigkeit in den Gasbehälter ein. Unterwegs aber saugen sie atmosphärische Luft aus einem nach oben abgezweigten, oben offenen Rohr an, und gelangen so mit dieser Luft vermischt in den Gasbehälter. Da das Luftrohr eine Vorrichtung hat, durch welche man seinen Querschnitt beliebig verengen kann, so hat man es ganz in der Hand, das Quantum Luft zu reguliren, welches man den Gasolindämpfen beimischen will. Ist die Gasbehälterglocke gefüllt, so schliesst sie selbstthätig den Abflusshahn der Retorte wieder, in die Retorte fliesst Gasolin nach, bis die Dämpfe wieder die erforderliche Spannung erreicht haben, und unterdess geht die Glocke des Behälters wieder nieder, indem sich sein Inhalt entleert. So geht die Produktion intermittirend fort, bis man die Flamme unter der Retorte auslöscht. Für den Fall, dass durch eine Unordnung am mechanischen Theil des Apparates ein Ueberfüllen des Gasbehälters, also ein Ausströmen des Gases vorkommen sollte, ist eine Sicherheitsvorrichtung angebracht, derart, dass durch Auslösung eines Hebels der Hahn in dem Rohr, welches der Retorte das Ligroin zuführt, sich selbstthätig schliesst, die Produktion somit von selbst aufhört. Ueber die Betriebsresultate macht der Urheber des Apparates folgende Angaben:

---

1) N. H. Schilling, Journ. f. Gasbeleucht. 1874 p. 248; Polyt. Centralbl. 1874 p. 729. Die Excelsior-Gasmaschine ist ferner beschrieben worden von Joh. Stingl, Offic. Ausstellungsbericht (Apparate der chem. Grossindustrie), Wien 1874 p. 31.

No. des Versuchs.	Luft-Register offen.	Dauer des Versuches in Minuten.	Gasproduktion in Kubikfuss während der Dauer des Versuchs.	Gasverbrauch unter der Retorte Kubikfuss.	Gasverbrauch durch die Brenner Kubikfuss.	Anzahl der Flammen.	Durchschnittlicher halbstündiger Consum der Flammen.	Gasolinverbrauch bei jedem Versuch in Gallons.
1.	voll	30	144	12,5	131,5	50	2,63	0,73
2.	$^2/_3$	30	144	12,5	131,5	50	2,63	0,73

Hierbei wird bemerkt, dass der Apparat, mit dem die Versuche gemacht wurden, eigentlich für 200 Flammen berechnet war, wesshalb die Flamme unter der Retorte einen unverhältnissmässigen Gasverbrauch ausweist. Eigentlich soll der Heizbrenner nur 4 Proc. der Produktion verbrauchen. Es ist nicht zu läugnen, dass dieser Apparat vor allen anderen Luftgas-Apparaten den grossen Vortheil voraus hat, dass man nicht allein Gasolindämpfe von stets gleicher Qualität erzeugt, sondern dass man auch die Luftbeimischung vollständig in der Hand hat. Wir hoffen, auch von diesem Apparat nächstens eine ausführliche Beschreibung mit Zeichnungen zur Verfügung gestellt zu erhalten.

Der Gasregulator von Jos. Adams[1]) (in Philadelphia) unterscheidet sich von den gewöhnlichen Diaphragma-Regulatoren dadurch, dass der grössere mittlere Theil der elastischen Zwischenwand von einer Hohlkugel eingenommen wird, die unten offen ist und an der sich unten eine Röhre mit trichterförmiger Erweiterung befindet, welche in die Gaseinströmungsöffnung hineinragt. Durch diese Einrichtung ist das Innere der Hohlkugel, auf deren Aussenfläche oberhalb der Diaphragma die Atmosphäre wirkt, stets mit dem zuströmenden Gas in Verbindung und der durch den Ueberdruck desselben entstehende Auftrieb erhöht die Empfindlichkeit des Apparates.

Die gleichzeitige Entzündung vieler Gasflammen ist bekanntlich vielfach, im Ganzen aber mit wenig Glück versucht worden. Im Sitzungssaale der Versailler Nationalversammlung kommt nun gegenwärtig ein Apparat von Gaiffe[2]) (Paris, *rue Saint-André-des-Arts*) zur Verwendung, der befriedigend arbeitet. Die Entzündung erfolgt mittelst eines Funkeninductors, der, durch vier sehr grosse Leclanché-Elemente (mit je 400 Quadratcentim. Zinkoberfläche) erregt, Funken von 15 Centim. Länge giebt. Zu jedem Kronleuchter führt von dem in der Nähe des Präsidenten-

1) Jos. Adams, Scientif. American XXXI p. 166; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1328; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 469.

2) Gaiffe, Deutsche Industriezeit 1874 p. 425; Polyt. Centralbl. 1875 p. 67; Chem. Centralbl. 1875 p. 32; Hess. Gewerbebl. 1874 p. 367; Dingl. Journ. CCXIV p. 165; Bullet. de la soc. d'encourag. 1874 Oct p. 315.

sitzes in einem Schranke angebrachtem Apparate ein besonderes Kabel; ein gemeinschaftliches Kabel dient als Rückleitung und ist mit dem einen Ende der Inductionsspirale dauerhaft verbunden, während die Einzelkabel in nummerirte, auf einer isolirenden Platte sitzende Knöpfe endigen, von denen jeder einzelne mit dem zweiten Ende der Inductionsspirale verbunden werden kann durch einen beweglichen Auslader mit isolirendem Griff. Die Kabel bestehen aus vierdrähtigem Kupferseile von 0,5 Millim. starkem Drahte, überzogen mit drei Lagen von Guttapercha, einem getheerten Gespinnste und einem mit Kautschuk überzogenen Gewebe. An jeder Unterstützungsstelle ist noch eine Umhüllung von 2 Millim. dickem Kautschuckschlauche angewendet; die Träger sind Hartgummiblöcke mit cylinderischer Bohrung, durch die das Kabel geführt ist. An der Basis jedes einzelnen Gasbrenners ist ein dickes Hartgummistück befestigt, das zwei Kupferdrähte mit Platinspitzen trägt; von diesen Spitzen endet eine in der durch das ausströmende Gas gebildeten Schicht, die andere etwas tiefer ausserhalb der Gasschicht, so dass ein zwischen den Spitzen überspringender Funken allemal ein leichtentzündliches Gemenge von Gas und Luft treffen muss. Der Abstand zweier zusammengehöriger Spitzen beträgt $^1/_3$ bis $^1/_2$ Millim. Sämmtliche (54) Spitzenpaare sind zu einer an das Hin- und Rückleitungskabel angeschlossenen Leitung verbunden, die also so viele Unterbrechungsstellen besitzt, als Brenner vorhanden sind. Wegen der nie ganz vollkommenen Isolation durch das Kabel ist die Schlagweite zwischen dem Hin- und Rückleitungskabel nur noch 25 Millim., was aber zur gleichzeitigen Erzeugung der vielen kleinen Funken genügt. Soll das Gas entzündet werden, so schliesst man den primären Strom des Inductors durch einen Contacthebel, öffnet die in dem Schranke des Entzündungsapparates placirten Gashähne und setzt die Kabel der einzelnen Kronleuchter nach einander in Verbindung mit der Inductionsspirale. Das Entzünden der Kronleuchter dauert kaum 15 Secunden, nur die durch zu enge Leitungen gespeisten Leuchter der Tribüne erfordern eine Zeit von etwa $1^1/_2$ Minute. Damit keine unnöthige Abnutzung der Batterie durch langes Geschlossensein stattfinden kann, ist die Einrichtung getroffen, dass beim Schliessen der Thüre des den Apparat enthaltenden Schrankes die primäre Leitung von selbst unterbrochen wird. Beim jedesmaligen Schliessen des Stromes nach einer Ruhepause besitzt die Batterie eine viel mehr als genügende elektromotorische Kraft; diese nimmt, wie bei allen Leclanché-Elementen bei dauerndem Stromschlusse in Folge stattfindender Polarisation ab, aber doch nur langsam, dass man das Anzünden bis zu 20 Mal unmittelbar hintereinander wiederholen kann. Besondere Sorgfalt wird man bei Anwendung dieses Entzündungssystemes darauf verwenden müssen, dass keine Verbiegungen der mit Platinspitzen versehenen Kupferdrähte stattfinden, weil eine einzige solche Verbiegung durch Vergrösserung der Funkenstrecke den ganzen Apparat eines Kronleuchters ausser Wirkung setzen kann.

Der hydrostatisch-galvanische Gasanzünder von Klinkerfues[1]), vermochte, so überraschende Sicherheit in der Zündung, so grosse

1) Jahresbericht 1872 p. 858; 1873 p. 902.

Sparsamkeit in der Gasverwendung und so bedeutende Ersparnisse an Wärterlöhnen dieser Apparat auch in Aussicht stellte, doch seither nicht ein seinem Werthe entsprechendes Verbreitungsfeld zu finden. Es mag dies zum grossen Theil in dem grossen Umfange des Apparates und darin liegen, dass er immerhin einer sorgfältigen Behandlung und Bedienung bedarf und dass die durch einen galvanischen Strom glühend gemachte feine Platinspirale, weil in der Flamme bleibend, bald der ersten energischen Thätigkeit verlustig geht. Gar manche Abänderungen des Apparates sind versucht worden, von denen eine den Vorzug hat, den wirksamen Platindraht aus dem Bereiche der zerstörenden Gasflamme zu entfernen. Es führte dies zu zwar höchst sinnreichen, aber auch sehr fein zusammengesetzten und empfindlichen Mechanismen, die noch mehr Raum beanspruchen, als der Klinkerfues'sche Apparat, weit mehr kosten und zwar in ihrer Wirkungsweise umfangreicher sind, aber auch eine noch ungleich grössere Sorgfalt in der Behandlung erheischen. Andere Erfinder sind auf den Gedanken verfallen, die galvanische Zündung zu beseitigen und durch Brennenlassen eines Tagesflämmchens mit unbedeutendem Gasverbrauche stets die Zündung in dem Apparate selbst zu haben. Apparate fast aller dieser Arten sah man in Wien, wo ein Theil derselben schon fabrikmässig hergestellt werden soll.

Einen recht sinnreichen und schönen Apparat von solcher vereinfachten Einrichtung hat, wie S. Schiele in Frankfurt a. M. im Journ. für Gasbeleuchtung mittheilt, L. Baumeister[1] (in Gaggenau bei Rastatt, früher Mechanikus an der Universität zu Freiburg) construirt. Der Apparat, den Schiele wegen seiner grossen Einfachheit und Sicherheit seiner Wirkung für das Beste hält, was er bisher zu beurtheilen Gelegenheit fand, besteht ganz aus Metall, ohne jegliche Membran und dergleichen und besitzt eine cylindrische Form mit halbkugeliger Abdeckung, aus welcher nur der Brennerkopf hervorragt. Der Apparat nimmt nicht mehr Raum in Anspruch, als ein gewöhnlicher Laternenregulator. Geschmackvoll hergestellt, kann er bei der feinsten Saalbeleuchtung gewiss ebenso wohl verwendet werden, wie in den Strassenlaternen. Sein Preis wird sich bei fabrikmässiger Herstellung wohl so niedrig stellen, dass darin kein Hinderniss für seine allgemeine Anwendung liegt. Er besteht aus wenigen Theilen, in welche er mit Leichtigkeit und ungemein rasch zerlegt werden kann. Dies erhöht die Möglichkeit seiner Reinigung, falls eine solche erforderlich werden sollte. Er ist so eingerichtet, dass er selbst von ungeübter Hand innerhalb der seiner Grösse angemessenen Druckunterschiede verstellt, d. h. für andere Anzünde- und Auslöschspannungen hergerichtet werden kann. Der von Simon geprüfte Selbstanzünder kann von 40 auf 56 Millim. für den Anzündedruck und von 9 auf 31 Millim. für den Auslöschdruck verstellt werden, ohne an der Sicherheit seiner Wirkung etwas einzubüssen; es soll damit aber nicht gesagt sein, dass dies auch die Grenzen des Spielraumes seiner Wirksamkeit waren. Der Spielraum im

---

1) L. Baumeister, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 226; Polyt. Centralbl. 1874 p. 199; Chem. Centralbl. 1874 p. 304.

Drucke blieb zwischen Anzünden und Auslöschen durchschnittlich 28 bis 30 Millim., kann aber auch auf kleinere oder grössere Grenzen eingerichtet werden, so dass der Apparat, welcher rasch verstellbar einzurichten ist, jedem in einer Stadt herrschenden Druckverhältniss innerhalb ziemlich weit aus einander liegenden Grenzen angepasst werden kann.

Die Wirksamkeit des Apparates zerfällt in folgende, rasch nach einander eintretende Theile. Während die Laternenflamme nicht leuchten soll, brennt ein Tagesflämmchen, welches bei der Prüfung einen stündlichen Verbrauch von ca. 1 Liter bei einem Druck von 8 Millim. vor dem Apparate zeigte. Durch leicht zu handhabende Vorrichtung kann auch dieser Verbrauch vermindert und vermehrt werden. Unter $^3/_4$ Liter zu gehen, erschien nicht zulässig, weil alsdann das Tagesflämmchen allzu empfindlich gegen Zug wird und leicht verlöscht. Sobald der Anzündedruck erscheint, züngelt das Flämmchen in die Höhe und zündet die Hauptflamme an. Ist dies geschehen, so verlöscht das Tagesflämmchen und brennt nicht, während die Hauptflamme leuchtet. Kommt der Auslöschdruck, so entzündet sich das Züngelflämmchen, die Hauptflamme verlöscht und das Tagesflämmchen beginnt wieder sein Glimmen. Während dieser Zeit ist der Gaszufluss nach der Hauptflamme ganz abgeschlossen. An dem Apparat befindet sich auch eine Vorrichtung, welche für einen gewissen mittlern Druck der Hauptflamme nur eine gewisse Gasmenge zufliessen lässt. Würde dieser Theil des Apparates nach Art eines Druckregulators eingerichtet, so würde der Apparat gleichzeitig alle gewünschten Dienste versehen und bei grosser Einfachheit, ohne Membranen, Schmiermittel und dergleichen mehr, allen Anforderungen genügen, welche die Praxis an einen derartigen Apparat stellt.

A. Kurz[1]) (in Augsburg) beschrieb den elektrischen Gas-Anzünder von William W. Batchelder[2]) in New-York. Das Wesentliche dieses Apparates besteht aus einer kleinen Metallglocke, in welcher unmittelbar über dem anzuzündenden Gashahne etwas Gas — mit atmosphärischer Luft gemengt — aufgefangen wird, und aus einem sehr einfach zu handhabenden Elektrophor, durch welchen ein Funke erzeugt und das Gasgemisch in der Glocke und in Folge dessen das dem geöffneten Hahne entströmende Gas entzündet wird [3]).

W. H. Benett[4]) (in London) liess sich einen verbesserten Apparat zum Anzünden und Auslöschen von Gasflammen (in England) patentiren. Nach der Patentbeschreibung wird auf das Gaszuführungsrohr ein geschlossenes Gefäss aufgeschraubt, in welchem eine kleine Glocke in

1) A. Kurz, Dingl. Journ. CCXII p. 39.

2) Vergl. Jahresbericht 1873 p. 902.

3) Dieser Apparat erinnert an das schon lange bekannte, fast schon vergessene elektrische Feuerzeug, bei welchem Wasserstoffgas durch einen elektrischen Funken entzündet wurde; später erst brachte man statt des Elektrophors Platinschwamm (Platinmohr) an. (Vergl. Precht's technolog. Encyklopädie, VI p. 73.)

4) W. H. Benett, Journ. f. Gasbeleuchtung 1874 p. 111; Chem. Centralbl. 1874 p. 304; Dingl. Journ. CCXII p. 80.

Quecksilber taucht. Neben dem Ausgangsrohre für die Hauptflamme ist ein zweites Rohr angebracht, durch welches unter Tags nur so viel Gas entweicht, um ein kleines Flämmchen zu erzeugen, an welchem sich die beim Abenddrucke öffnende Hauptflamme entzündet.

A. M. Silber[1]) (in London) construirte einen verbesserten Argandbrenner. Diesem Brenner, welcher im Vergleiche mit dem Sugg'schen Argandbrenner wesentliche Vortheile darbieten soll und in England patentirt wurde, wird die Luft durch concentrische ringförmige Kanäle zugeführt, welche sowohl innerhalb als ausserhalb des Brenners angebracht sind, und zwar ist die Anordnung so getroffen, dass das Quantum Luft, welches der Flamme an der inneren Seite zugeführt wird, genau gleich dem aussen zugeführten Quantum ist. Man erhält eine röhrenförmige Gasflamme zwischen genau regulirten, ebenfalls röhrenförmigen Luftsäulen, und somit ein möglichst vortheilhaftes und ruhiges Licht. Für sehr wichtig hält der Erfinder den Umstand, dass er den inneren Luftstrahl der Flamme an einer höheren Stelle zuführt als den äusseren. Will man statt der Leuchtflamme eine Heizflamme herstellen, so befestigt man auf dem Brenner eine Kappe oder einen Conus mit einem Schlitze, aus welchem das Gas ausströmt und entzündet wird. Die Luft erreicht in diesem Falle das Gas schon vor der Verbrennung und vermischt sich zwischen der Oberkante des Brenners und der Mündung der aufgesetzten Kappe mit demselben. Man kann auch in einem Brenner zwei oder mehrere concentrische Flammen mit einander vereinigen und dadurch ein sehr intensives Licht herstellen. Charbon[2]) bespricht die Verwendung von Argand'schen Gasbrennern zur Strassenbeleuchtung. In Lyon sind neuerdings Versuche gemacht worden, die Strassenbeleuchtung zu verbessern, und es liegt über das Resultat dieser Versuche ein sehr günstiger Bericht des Genannten vor. Früher hatte man Schmetterlingsbrenner mit 140 Liter stündlichem Consum. Statt deren hat man jetzt einen Argandbrenner (Bengel) mit 30 Löchern, 9 Millim. innerem Luftstrom, Konus von 19 Millim. und Glascylinder von 20 Millim., der auf einem Giroud'schen Rheometer für 120 Lit. Consum befestigt ist, ferner einen runden, inwendig emaillirten Reflector aus Eisenblech in der Höhe der oberen Kante der Seitenscheibe der Laterne. Die Flamme wird durch eine der dazu vorgerichteten Dachscheiben angezündet; der Boden der Laterne ist geschlossen. Der Bericht giebt an, dass bei einer Gasersparniss von 20 Liter pro Stunde eine Steigerung der Leuchtkraft von 7 auf 11 Kerzen, also mehr als 50 Proc. gewonnen sei. Die Kosten der Installation werden im Ganzen zu 12 Francs 40 Cent. per Laterne angegeben, und schliesslich wird als Ergebniss einer Calculation hingestellt, dass Lyon durch Einführung der neuen Beleuchtung in den 30 Jahren seines Contractes 719,213 Francs sparen würde. Hier sind nun allerdings die Unterhaltungskosten nicht in Anschlag

---

1) A. M. Silber, Journ. f. Gasbeleucht. 1874 p. 362; Polyt. Centralbl. 1874 p. 921; Chem. Centralbl. 1875 p. 30.

2) Charbon, Journ. f. Gasbeleucht. 1873 p. 550; Polyt. Centralbl. 1874 p. 137

gebracht, welche den eigentlichen Ausschlag geben dürften. Interessant an den Versuchen ist wesentlich die Constatirung der Thatsache, dass es mit dem Giroud'schen Rheometer möglich ist, Argandbrenner zur Strassenbeleuchtung zu verwenden.

R. Pribram[1]) beschreibt einen (für Laboratoriumzwecke geeigneten) Gasbrenner. Dieser gewährt den Vortheil, dass man ihn ganz nach Belieben als Spitzbrenner und als Rundbrenner gebrauchen kann. Auf einem gewöhnlichen einfachen Bunsen'schen Brenner, der unten mit einer Regulirung für den Luftzutritt versehen ist, wird oben eine 4 Millim. dicke und 3 Centim. im Durchmesser haltende Messingplatte so aufgesetzt, dass die oberste Oeffnung des Brenners gerade durch die Mitte dieser Platte geht. Letztere ist mit 12 je 2 Millim. weiten Durchbohrungen versehen, welche an der Peripherie der Scheibe münden, und die gewöhnliche Oeffnung des Brenners lässt sich durch ein drehbares Messingblättchen verschliessen. Oeffnet man letzteres, so hat man den gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner, schliesst man es, so entstehen an der Peripherie der Scheibe 12 kleine Flämmchen und der Spitzbrenner erscheint in einen Rundbrenner verwandelt. Universal-Gasbrenner für Laboratorien haben construirt Jos. Rabs[2]) und Rob. Müncke[3]).

Ueber die schon häufig ventilirte Frage des Einflusses des Leuchtgases auf die Vegetation der Bäume[4]) stellte Kry[5]) Versuche an. Es wurden dazu im botanischen Garten zu Berlin 3 gesunde, ca. 20jährige Bäumchen — 2 Linden und ein Ahorn — bestimmt. Der Ahorn war 2,65 Meter von der ersten Linde entfernt, während die zweite Linde 7,75 Meter abseits stand. Jede Linde erhielt in einer Tiefe von 84 Centim. zwei Röhrenschenkel, von denen jeder einen ca. 110 Centim. vom Stamme entfernten Brenner trug, beim Ahorn waren die Gasröhren mit 4 Brennern versehen, welche 118 Centim. vom Stamme entfernt blieben. Mit Hülfe von 3 Gasometern liess sich die Menge des täglich zugeleiteten, übrigens von Schwefelwasserstoff gereinigten Leuchtgases ermitteln; dieselbe betrug für den Ahorn 12,9, für die erste Linde 11,7 und für die zweite (isolirte) Linde 1,6 Kubikm. Der Versuch begann am 7. Juli 1870 und dauerte für den Ahorn und die erste Linde ein Halbjahr, also bis zum 7. Januar 1871; bei der zweiten Linde sollte die Zuleitung des Leuchtgases ein ganzes Jahr lang fortgesetzt werden. — Die schädliche Wirkung des Leuchtgases äusserte sich zunächst bei einem, dem Ahorn benachbarten Exemplar von Evonymus europaea. Unmittelbar darauf (am 1. September) begannen auch die Blätter des Ahorns

1) R. Pribram, Zeitschrift f. analyt. Chemie XII p. 300; Chem. Centralbl. 1874 p. 33.
2) Jos. Rabs, Journ. f. Gasbeleucht. 1874 p. 62; Dingl. Journ. CCXII p. 221; Polyt. Centralbl. 1874 p. 503.
3) Rob. Müncke, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 284; Dingl. Journ. CCXII p. 315; Polyt. Centralbl. 1874 p. 504.
4) Jahresbericht 1870 p. 751 und 753; 1872 p. 883.
5) Kry, Naturforscher 1872 p. 89; Botan. Zeit. 1871 Nr. 50 und 51.

sowie einer 2,8 Meter entfernten Ulme zu welken. Bei den Linden wurden die ersten Symptome der Erkrankung am 30. September wahrgenommen. Am 12. October hatte die der stärkeren Gasausströmung exponirte erste Linde und am 19. desselben Monats auch die zweite Linde ihre sämmtlichen Blätter verloren, während die meisten anderen Linden des botanischen Gartens zu dieser Zeit noch völlig grün waren. Eine gelegentliche Untersuchung der etwa fingerdicken Lindenwurzeln ergab eine eigenthümliche blaue Färbung derselben, welche von der Mitte nach der Peripherie fortschritt. Dieser Umstand spricht dafür, dass das Leuchtgas mit den Nährstofflösungen an dem fortwachsenden Wurzelende und nicht an der Rinde der älteren Wurzelstücke eingedrungen war. — Im Frühjahr 1871 liessen der Ahorn, die in seiner Nähe stehenden Evonyums-Sträucher und das Ulmenbäumchen kein Lebenszeichen mehr erkennen;. ihr Holz war dürr und ihr Cambiumring vertrocknet, beim Ahorn ausserdem reichliche Pilzbildung vorhanden. Die beiden Linden belaubten sich zwar zur normalen Zeit; ihre Blätter besassen aber eine blasse Färbung und waren kleiner, als die der übrigen Linden. Die Anzeichen tödtlicher Erkrankung machten sich ausserdem dadurch bemerkbar, dass das Cambium vertrocknete und dass an der den Gasometern zugewandten Seite des Stammes dieselbe Pilzbildung wie beim Ahorn hervorbrach.

Diese Versuche stellen den schädlichen Einfluss ausser Frage, welchen das gereinigte Leuchtgas selbst in relativ geringer Menge auf die Baumvegetation ausübt; sie lehren gleichzeitig, dass verschiedene Arten von Bäumen und Sträuchern in ungleichem Grade gegen das Leuchtgas sich empfindlich zeigen.

Auch R. Virchow[1]) gab sein von den Berliner Behörden eingeholtes Gutachten dahin ab, dass das in den Boden eindringende Steinkohlenleuchtgas ein lebhaftes Gift für die Vegetation ist und das Eingehen von Bäumen, Sträuchern und Ziergewächsen zur Folge hat. Jos. Böhm[2]) stellte Versuche an über die Wirkung des Leuchtgases auf die Vegetation, namentlich auf Topfpflanzen.

Ueber die Schädlichkeit des Gaswassers für die Fischzucht bringt A. Wagner[3]) (in München) Notizen. In Folge einer Beschwerde der Münchener Fischer über das Einlassen der Gaswasser der Münchener Gasanstalt in die Isar, hat der Verf. ein Gutachten abgestattet, in welchem er u. A. über seine Versuche berichtet, die er angestellt hat, um die Schädlichkeit des Gaswassers für Fische zu ermitteln. Es wurden je zwei kleine Fische in Brunnenwässer gegeben, denen verschiedene Mengen Gaswassers zugesetzt waren. Es ergab sich hierbei: In Wasser, welches

1) R. Virchow, Centralbl. f. Agriculturchemie 1872 p. 173.
2) Jos. Böhm, Dingl. Journ. CCXII p. 260; Polyt. Centralbl. 1874 p. 264; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 316.
3) A. Wagner, Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1874 p. 248; Dingl. Journ. CCXIV p. 85; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 395.

1 Proc. Gaswasser zugesetzt enthielt, wurden die hineingegebenen Fische sofort sehr unruhig, suchten herauszuspringen, lagen nach 1 Minute am Rücken und waren nach 6 Minuten leblos. In Wasser, welches $^1/_2$ Proc. Gaswasser zugesetzt enthielt, wurden die hineingegebenen Fische sofort unruhig, lagen nach 5 Minuten am Rücken und waren nach 30 Minuten leblos. In Wasser, welches $^1/_4$ Proc. Gaswasser zugesetzt enthielt, wurden die hineingesetzten Fische nach einiger Zeit unruhig, lagen nach 1 Stunde am Rücken und waren nach $1^1/_2$ Stunde leblos. In Wasser, welches $^1/_{10}$ Proc. Gaswasser zugesetzt enthielt, blieben die Fische ruhig; einer derselben liess nach $3^1/_2$ Stunden keine Veränderung erkennen, war aber nach 6 Stunden leblos; ein anderer (ein kleiner Hecht) zeigte selbst nach 7 Stunden keine Veränderung, war aber am andern Morgen todt. Um nun die schädliche Einwirkung des Gaswassers zu vermindern, empfiehlt der Verf., anstatt, wie es jetzt geschieht, Fässer voll Gaswasser mit ca. 30 Centner Inhalt in den Fluss zu giessen, das Gaswasser vielmehr in dünnem Strahl so langsam einfliessen zu lassen, dass für das Ablaufen des jeweilig producirten Tagesquantums auch 24 Stunden nöthig sind; so dass beim Maximum der Münchener Tagesproduktion in der Minute 5 Liter, beim Minimum 1 Liter Gaswasser auszufliessen hätten. Diese geringen Mengen würden sofort so stark verdünnt und durch chemische Umsetzungen zwischen den Bestandtheilen des Gas- und Flusswassers unschädlich werden, dass ein Schaden für die Fischzucht nicht mehr zu befürchten ist.

Literatur.

1) Die Gasbeleuchtung. Von Dr. F. Tieftrunk, Chemiker der Communal-Gaswerke in Berlin. Mit 6 Tafeln und 52 Holzschnitten. Stuttgart, C. Schweizerbart'sche Verlagshandlung (E. Koch), 1874.

Die vorliegende vortreffliche Monographie (ein Separatabdruck aus Payen's Chemie, bearbeitet von Stohmann und Engler) schildert den gegenwärtigen Standpunkt der Bereitung von Leuchtgas aus Kohlen und anderen Materialien und berücksichtigt ausserdem das zukunftsvolle comprimirte Oelgas (zur Erleuchtung von Eisenbahnwaggons bereits benützt) und die modernen Erleuchtungsarten mittelst Sauerstoffgas. Die Schrift verdient die vollste Beachtung und die weiteste Verbreitung! - *βδ.*

2) Johann Stingl, Offic. Ausstellungs-Bericht: Apparate der chem. Grossindustrie, Wien 1874.

In seinem Bericht über die Apparate der chemischen Grossindustrie bringt der Verf. eine gründliche und durch sehr gute Abbildungen erläuterte Schilderung der in Wien 1873 ausgestellt gewesenen Apparate des Gasbeleuchtungswesens.

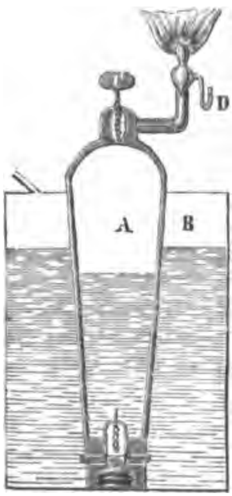
3) Schilling, Journal f. Gasbeleuchtung, München 1874.

Das Journal für Gasbeleuchtung liefert ebenfalls eine Uebersicht der Fortschritte im Gasfache, wie sie auf der Wiener Weltausstellung zu Tage getreten.

Photometrie.

V. Wartha[1]) bringt eine vorläufige Mittheilung über die Herstellung constanter Normalflammen. Nicht nur die praktische Photometrie, sondern auch eine Reihe von wissenschaftlich-experimentellen Disciplinen leiden bis jetzt empfindlichen Mangel an einer leicht herstellbaren, genau controlirbaren und wirklich constanten Lichtquelle. Bei den photometrischen Arbeiten zu Grunde gelegten sogenannten Normalkerzen oder der mit ca. 42 linearen Dimensionen construirten Carcel'schen Lampe mit Docht, wie sie gegenwärtig noch in Frankreich im Gebrauche ist, kann von Constanz natürlich nicht die Rede sein. Der Verf. war nun darauf bedacht, einen Apparat zu construiren, der bei möglichst einfacher, leicht wieder herstellbarer Form Stunden lang gleiche Quantitäten eines flüchtigen organischen Körpers von constanter Zusammensetzung consumirt. Die nebenstehende (Fig. 83) stellt den von ihm zu den Vorversuchen benutzten Apparat dar. Als Brennmaterial verwendete er gewöhnlichen Aethyläther. Der Apparat besteht aus der Natterer'schen Flasche *A*, wie sie zur Darstellung flüssiger Kohlensäure dient; dieselbe befindet sich in einem theilweise mit Wasser gefüllten Blechgefässe *B*. *D* ist ein kleines Manometer, welches in Wasser-Millimetern den Druck angiebt, unter welchem der Aetherdampf zur Schnittbrenner-Oeffnung heraus diffundirt. Bringt man das Wasser im Gefässe *B* zum Sieden, so wird der Druck im Innern des eisernen Gefässes (nach Regnault's Bestimmungen) 4950,81 Millim. betragen und, wenn nur Aether genug vorhanden ist[2]), Stunden lang constant bleiben. Oeffnet man nun die feine Schraube *C* ein wenig, so diffundirt der Aetherdampf unter geringem Druck (3 bis 4 Millim. Wasserdruck) zum Schnittbrenner heraus und brennt, angezündet, mit ruhiger, schön leuchtender, weisser Flamme, welche in ihrer Intensität dem gewöhnlichen Gaslichte sehr nahe steht. Wie leicht einzusehen, ist man nun im Stande, Apparate zu construiren, die bei einem Eigengewicht von nur 100 bis 150 Grm. das Doppelte von dem nöthigen Druck unter oben erwähnten Umständen aushalten, und deren Consum auf empfindlichen Wagen bis auf Milligramme genau bestimmt werden kann. Wendet man Lochbrenner mit bekanntem Durchmesser an und bestimmt, wie jetzt bei den Normalkerzen üblich ist, die Höhe der Flamme,

Fig. 83.



1) V. Wartha, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 103; Polyt. Centralbl. 1874 p. 307.

2) Bei einer Flammenstärke, welche der einer guten Stearinkerze gleich kommt, ist der Consum 30 bis 40 Kubikcentim. Aether.

oder bringt man an der Lüftungsschraube eine einfache Theilung an, so kann man die Flammenstärke, Consum etc. immer wieder herstellen und jeder Zeit controliren. Für praktische Zwecke wird es genügen, bei Angabe der Normalflamme zu bemerken, wie weit die Brenneröffnung ist, und aus welchem Metall der Brennerstift verfertigt war. Natürlich ist darauf zu sehen, dass der ganze Apparat eine constante Temperatur angenommen hat, was leicht zu erreichen ist. Der Verf. ist mit der Construction einer Reihe derartiger handlicher Apparate zu den verschiedensten Zwecken beschäftigt. Er glaubt, dass das beschriebene Instrument auch zur Bestimmung des Werthes oder der Feuergefährlichkeit des Petroleums dienen kann.

W. Stein[1]) theilte die Ergebnisse seiner Versuche über die Entleuchtung der Flammen durch Stickstoff und durch andere Gase mit. Fr. Mohr[2]) lieferte Beiträge zur Gasanalyse, eben so auch Orsat[3]).

β) *Brennstoffe, Heizanlagen und Zündrequisiten.*

Holz und Torf.

Ueber Selbstentzündlichkeit der Holzkohle bringt A. F. Hargreaves[4]) einige Notizen. Wird Kohle, erhalten durch Erhitzen von Holz in geschlossenen Cylindern, 24 Stunden nach dieser Operation pulverisirt und zur Abkühlung in offenen Gefässen stehen gelassen, so findet eine allmälig steigende Temperaturerhöhung in der Masse statt, welche in ungefähr 36 Stunden in offener Entzündung culminirt. Nimmt man das Pulverisiren der Kohle erst nach Verlauf von 3 Tagen vor, so zeigt sich diese Erscheinung der Temperaturerhöhung nicht. Mehrere in gleicher Richtung angestellte Experimente zeigten, dass die Holzkohle während etwa 36 Stunden nach dem Herausnehmen aus den Retorten Sauerstoff zu absorbiren fortfährt. Zur Anfertigung von Schiesspulverkohle ist es von grosser Wichtigkeit, bei der Verkohlung eine bestimmte Temperatur einzuhalten; eine niedrigere Temperatur giebt eine zu hygroskopische Kohle, eine höhere Temperatur liefert ein zu langsam verbrennendes Material. Als besonders gut wird das Holz von *Rhamnus Frangula* (Faulbaum) bezeichnet, aus welchem man circa 20 Proc. Kohle erhält.

O. Beta[5]) schlägt die Herstellung von Presstorf-Koks vor. Bei

1) W. Stein, Journ. für prakt. Chemie 1874 IX p. 180; Polyt. Centralbl. 1874 p. 302.

2) Fr. Mohr, Polytechn. Centralbl. 1874 p. 377.

3) Orsat, Chemic. News 1874 XXIX Nr. 751 p. 176.

4) A. F. Hargreaves, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 363; Dingl. Journ. CCXII p. 159; Chem. Centralbl. 1874 p. 290; Polyt. Centralbl. 1874 p. 666.

5) O. Beta, Industrie-Blätter 1874 Nr. 33 u. 34; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1174.

den bisherigen Versuchen, aus dem Torf ein werthvolleres Brennmaterial darzustellen, hat man denselben theils direct verkokt, theils comprimirt. Beim Verkoken erhält man zwar ein Produkt von grossem Kohlenstoffgehalt; dasselbe ist aber nicht dicht und fest genug, und überdies geht die ganze Verkokungshitze verloren. Durch Comprimiren kann man zwar dem Torf ein verhältnissmässig grosses spec. Gewicht ertheilen; aber sein Brennwerth bleibt doch immerhin gering, und wenn man ein leidlich trockenes Produkt erzielen will, so muss man ungefähr eben so viel Material, als man gewinnt, zum Betriebe der Trockenanstalten und Pressen opfern. Nach dem Vorschlag des Verf. soll man nun den Torf sowohl pressen als verkoken (und zwar jenes zuerst). Dann gewinnt man bei einmal eingeleitetem Verkokungsprocess so viel Hitze, dass die Trockenböden, Torfpflüge, Pumpen, Seilbahnen etc. damit betrieben werden können, und erreicht die Zwecke sowohl der Torfpresserei als der Verkokung ohne deren Mängel. Man erhält so, wie der Verf. experimentell bewiesen hat, ein überaus werthvolles, dichtes, festes, also nicht zerbröckelndes Brennmaterial, einen Koke von 1 bis 2 spec. Gewicht und 70 bis 96 Proc. Kohlenstoffgehalt. Ein solches Material muss, wie der Verf. meint, jedes andere aus dem Felde schlagen, da es trotz seiner Schwere leicht brennbar ist, was von Gas- und Schmelzkokes nicht gesagt werden kann, diesen aber an Heizkraft mindestens gleich kommt und an Billigkeit um mindestens 50 Proc. übertrifft.

Zur Bereitung dieses Brennmaterials, des Presstorfkoks wird der Torf so viel als möglich lufttrocken hergestellt. Je nachdem man eine hydraulische Presse, einen Dampfhammer, ein einfaches Excentrik oder eine Derryleepresse (in welche der trockene Torfgrus durch eine lange Dampfröhre eingetrieben wird und sich auf diesem Wege in eine dichte, in Scheiben heraus fallende Masse verwandelt) benutzt, kann der Torf als Grus oder in Stücken verwendet werden.

Bei letzterer Presse wird er durch Eggen in grossen Flächen losgerissen und als Grus zuerst an der Luft, später in grossen Trockenschuppen künstlich, in unserem Falle also durch die Hitze der Verkokungsgase, getrocknet. Die Gewinnung ist folgende: Ein Torfmoor wird in Parcellen von circa 3000 Fuss Länge und 300 Fuss Breite, in Felder von ca. 30 Morgen, je durch einen tiefen Längsgraben abgetheilt, welcher durch einen Hauptquergraben mit den übrigen in Verbindung steht, und, wenn die Umstände günstig sind, durch das natürliche Gefälle, andererseits durch Pumpwerke und Deiche zur Entwässerung des Terrains dient. Die Pumpen sind entweder durch Mühlen, wie in Holland, oder eventuell durch die Hauptmaschine beim Verkokungsofen zu treiben. Die einzelnen Felder sind abermals drainirt durch flache Quergräben, ca. 4 Fuss tief und oben 2, an der Sohle 1 Fuss breit. In dieser Sohle wird mittelst eines eigenen Pfluges eine $^1/_2$ Fuss breite und tiefe Furche gezogen, diese mit Reisig gefüllt, mit Rasenstücken bedeckt, und der Torf wieder darüber geworfen. Diese einfachen Drains kosten sehr wenig und sind sehr wirksam; sie werden in Irland z. B. auch zur Drainage der Aecker benutzt. Eine Dücker'sche Seilbahn wird von diesen Feldern zu den Trockenböden und Pressen geführt, während ein einfacher Schienen-

strang, gut verbunden, in der Mitte jedes Feldes entlang geht; derselbe liegt auf einfachen Bohlen und trägt ein 24 Fuss langes sechsrädriges Wagengestell mit einer Locomobile von 6 Pferdestärken; auf diesem Gestell lagert ein eisernes Kastengitter, welches sich nach beiden Seiten über die Breite des Feldes erstreckt und durch Drahtseile an einem Mittelmast auf dem Gefährt an allen Spannungspunkten gestützt wird. Die Locomobile, portabel, treibt nur eins der Räder des Gefährtes und genügt, dasselbe mit der Schnelligkeit von einer Meile per Stunde auf dem Felde hin und her zu bewegen. An dem Kastengitter sind 10 bis 12 Eggen befestigt, welche die Oberfläche des Torfes bis zur Tiefe von 1 bis 2 Zoll zerreissen. Der so gebildete Grus trocknet bei weitem leichter, als die Stücke, und enthält bei leichtem Winde nach wenigen Stunden des Trocknens nur noch 40 Proc. Wasser. In diesem Zustande wird er auf den Schienenstrang und auf der Seilbahn auf den Trockenschuppen gebracht, ein 500 Fuss langes, 80 Fuss breites Gebäude, aus zwei Etagen mit doppelten Eisenblechböden bestehend und in vier Längsabtheilungen getheilt. Zwischen den doppelten Blechböden streicht die Hitze des Verkokungsofens, nachdem sie zuvor die Maschine getrieben hat, hindurch. Da dieselbe sehr bedeutend ist, so geschieht das Trocknen schnell, während ein endloses Drahtseil, an welchem in Abständen von 4 Fuss Harken befestigt sind, das Aufrühren und Vorwärtsschaffen des trocknenden Torfgruses bewirkt. Der Torfgrus, in der oberen Etage am Ende des Trockenschuppens angelangt, muss trocken sein, d. h. darf höchstens noch 10 Proc. Wasser enthalten.

Die Pressen, in welche der Torfgrus nun gelangt, arbeiten mittelst eines Excentriks von 7 Zoll. Der Piston treibt das Torfgrus in eine Röhre aus Bessemerstahl von ebenfalls 7 Zoll Durchmesser und von am oberen Ende 5, am unteren 1 Zoll Wandstärke, mit mächtigem Widerlager versehen. Diese Röhre ist durchweg gleich weit und gerade. Beim Zurücktreten des Pistons füllt sich jedes Mal der Vorraum der Röhre fest mit Grus, und dieser Grus wird dann dem vorigen nachgestopft. Das äussere Ende der Röhre ist offen, und der Torf erscheint daselbst als ein fortlaufender Balken, der sich aber bei der Beförderung im wandelnden Troge nach dem Ofen zu von selbst in Scheiben von $1^1/_8$ Zoll zertheilt. Je feiner der Grus, um so fester wird der Koks. Fibröse Torfe sind deshalb weniger geeignet, als schwere, feinkörnige, schon völlig gesetzte, weil bei ihnen eine feine Zertheilung zu Grus schwerer zu erreichen ist. Wie man nun solche Torfe vielleicht am besten vorläufig nicht auswählt und dies auch um so mehr thun kann, als in grossen Torfgebieten der schwere, feinkörnige Torf vorwiegt, so empfiehlt es sich vielleicht auch, den trocknen Grus auf alle Fälle, ehe er unter den Druck der Presse gelangt, durch eine einfache Vorrichtung noch möglichst fein zu zermahlen. Jede der erwähnten Presstorfschichten wiegt $^1/_2$ bis $^3/_4$ Pfund, und gegen 40 derselben werden per Minute in jeder Presse mit eben so vielen Stössen der Pistons gebildet. Die Röhre hat eine Länge von $3^1/_2$ Fuss, könnte aber 5 Fuss Länge und 1 Fuss Durchmesser haben, wobei man Stücke von $1^1/_2$ Pfd. gewinnen dürfte, die beim Verkoken auf etwa $^1/_2$ Pfd. schwinden würden. Die Pressen arbeiten Tag und Nacht und fördern, alle

Störungen angerechnet, über $1^1/_2$ Ctr. per Minute oder ca. 5 Tonnen per Stunde. Der Presstorf wird hierauf in einem Koksofen in Koks verwandelt.

Mineralkohle.

H. Wurtz[1]) untersuchte Lignite von der Disco-Insel (Westküste von Grönland). A. Scheurer-Kestner und Ch. Meunier-Dollfus[2]) untersuchten russische Steinkohlen aus den Becken von Donetz und Tula. Henry S. Munroë[3]) lieferte eine ausführliche Untersuchung der Kohlen Japans. Wir verweisen auf die auch in geologischer Hinsicht sehr beachtenswerthe Originalabhandlung.

Eschka[4]) veröffentlichte eine Methode der Schwefelbestimmung in Steinkohlen und Koks, namentlich darauf beruhend, dass der Schwefel durch den atmosphärischen Sauerstoff bei Gegenwart von Magnesia und Soda oxydirt und die so entstandene Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt wird. Das Gemisch wird in einem unbedeckten, schiefliegenden Platintiegel über der Lampe in der Art erhitzt, dass blos die untere Hälfte desselben ins Glühen kommt. Um die Verbrennung, welche je nach der Natur der zu untersuchenden Substanz $^3/_4$ bis 1 Stunde dauert, zu befördern, wird das Gemenge mittelst eines Platindrahtes öfters umgerührt. Nachdem die Kohle verbrannt ist — was man aus dem Uebergange der grauen in eine gelbliche oder bräunliche Farbe des Gemenges leicht erkennt — wird das vollständig erkaltete Gemenge mit 0,5—1 Grm. salpetersaurem Ammoniak im Tiegel mit Hülfe eines Glasstabes innig verrieben und einer neuerlichen Glühhitze bei aufgelegtem Deckel durch 5—10 Minuten ausgesetzt. Das Gemenge, welches nach dem Glühen Pulverform beibehalten hat, wird hierauf in ein Becherglas von beiläufig 200 Kubikcentim. Fassungsraum gebracht und mit Wasser übergossen. Der geringe, an dem Tiegel haftende Rückstand wird mit Wasser unter Erwärmen aufgenommen und die hierbei erhaltenen Waschwässer mit der Hauptmasse vereinigt. Die gesammte Flüssigkeit — deren Volumen auf ca. 150 Kubikcentim. gebracht wurde — wird erwärmt, filtrirt und mit Chlorwasserstoffsäure schwach angesäuert. Das Filtrat wird sodann in der Siedehitze mit Chlorbarium versetzt und der schwefelsaure Baryt abfiltrirt, ausgewaschen und gewogen. Für Koksanstalten, bei denen eine grössere Anzahl von Schwefelbestimmungen

---

1) H. Wurtz, Americ. Chemist 1874 IV Nr. 11 p. 401.

2) A. Scheurer-Kestner und Ch. Meunier-Dollfus, Bullet. de la soc. chim. 1875 XXI Nr. 9 p. 402.

3) Henry S. Munroë, Americ. Chemist 1874 Nr. 4 p. 120.

4) Eschka, Oesterreich. Zeitschrift 1874 XXII p. 111; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 6 et 7 p. 273; Dingl. Journ. CCXII p. 403; Chem. Centralbl. 1874 p. 301.

gleichzeitig vorzunehmen ist, empfiehlt sich, um die Berechnung zu ersparen, folgende Modification des Verfahrens: Man verwendet anstatt 1 Grm. nur 0,687 Grm. Probesubstanz, die gleiche Menge gebrannte Magnesia und die Hälfte kohlensaures Natron. Es entspricht dann 1 Milligrm. schwefelsaurer Baryt einem Schwefelgehalte von 0,02 Proc.

Bei der Untersuchung von Koks ist darauf zu sehen, dass das Probemehl möglichst fein gerieben ist, da gröberes Kokspulver der vollständigen Verbrennung mehr widersteht und die Operation verzögert. Sollten nach dem Uebergiessen des geglühten Gemenges mit Wasser schwarze Partikelchen sichtbar, also die Verbrennung nicht vollständig gewesen sein — was übrigens nur selten und zwar dann geschieht, wenn das Probemehl nicht fein genug war — so muss der nach dem Abfiltriren erhaltene Rückstand nochmals, wie die ursprüngliche Substanz, aber nur kürzere Zeit behandelt werden. Das Mischen der Probesubstanz mit Magnesia und kohlensaurem Natron kann im Tiegel selbst mit Hülfe eines Glasstabes vorgenommen werden. Es ist selbstverständlich, dass zur Probe nur gebrannte Magnesia und entwässertes kohlensaures Natron verwendet werden darf, indem sonst beim Glühen der Probe durch Entweichen von Kohlensäure, resp. von Wasser Verluste entstehen würden. Die gebrannte Magnesia, wie sie im Handel vorkommt, enthält häufig wechselnde Mengen von schwefelsauren Salzen. Ist der Gehalt an letzteren erheblich, so müssen dieselben durch Auskochen mit kohlensaurem Natron entfernt werden. Ist hingegen der Gehalt der Magnesia an Schwefelsäure — welche letztere übrigens auch im kohlensauren Natron selten ganz fehlt — sehr gering, so genügt es, den Gehalt von Schwefel in der für eine Probe zu verwendenden Gewichtsmenge beider Präparate zu ermitteln und hiernach das Endresultat zu corrigiren. Anstatt eines Platintiegels kann man sich bei der Probe auch eines Porcellantiegels bedienen. Nur muss bemerkt werden, dass in diesem Falle die Verbrennung — namentlich von Koks — merklich verzögert wird. Das salpetersaure Ammoniak soll mit der vollständig erkalteten Probe innig verrieben werden, da beim Hinzufügen desselben zur heissen Probe oder bei der Anwendung von gröberen Stückchen ein partielles Schmelzen stattfindet, wodurch das Herausnehmen aus dem Tiegel erschwert wird. Die Schwefelbestimmung nach der eben angegebenen Methode erfordert keine complicirten Apparate und bedarf keiner besonderen Ueberwachung, da ein zeitweises Umrühren von 5 zu 5 Minuten genügt, um die Verbrennung in ca. 1 Stunde zu vollenden. Wenn die oben angedeuteten Vorsichtsmaassregeln beobachtet werden, so erhält man nach dem Glühen des Gemenges ein ziemlich lockeres Pulver, welches sich leicht aus dem Tiegel entfernen lässt und eine schnelle Lösung ermöglicht. Das Filtriren und Auswaschen geht rasch von Statten, und da verhältnissmässig wenig kohlensaures Natron verwendet wird, so erfordert das Ansäuern, bei welchem kaum eine Entwickelung von Kohlensäure wahrgenommen wird, nur einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure. Es wird hiernach ein Uebermaass an Säure und an Salzen vermieden, welche beide auf die Fällung des schwefelsauren Baryts nicht ohne Einfluss sind. Dieser Umstand gestattet auch die Anwendung geringer Flüssigkeitsmengen, wodurch die Arbeit wesentlich be-

schleunigt wird. Stock[1]) erhebt einige Bedenken über die Zuverlässigkeit der von Eschka vorgeschlagenen Methode.

L. Gruner[2]) bespricht die Classification der Steinkohlen. Der Verf. hat schon vor längerer Zeit auf Grund der Prüfung der Steinkohlen des Loire-Bassins die Ansicht ausgesprochen, dass der wirkliche Werth einer Steinkohle besser gefunden werden kann durch eine unmittelbare Analyse, als durch eine Elementaranalyse. Erstere besteht darin, dass man die Kohlen in einer Retorte destillirt und den Rückstand verascht. Man erfährt dabei das Agglomerationsvermögen, sowie die Natur und Menge der Asche. Bei den eigentlichen Steinkohlen fällt und wächst das calorische Vermögen mit der beim Destilliren zurückbleibenden Menge von festem Kohlenstoff, aber nicht immer bei Anthraciten und Braunkohlen. Vom industriellen Standpunkte aus kann man fünf Typen von Steinkohlen unterscheiden, die an den Grenzen in einander übergehen. Die nachstehende Tabelle (siehe S. 1023) ist das Resultat von vielen Untersuchungen und Analysen.

Man verwechselt häufig trockene und magere Kohlen. Der erstere Ausdruck gilt für Kohlen, welche wegen hohen Sauerstoffgehaltes nicht fritten, wie Braunkohlen, während die Bezeichnung „mager" den wenig fetten, wegen grossen Kohlenstoff- und geringen Wasserstoffgehaltes den Anthraciten sich nähernden Kohlen zukommt. Die Classification basirt auf der unmittelbaren Analyse, auf dem Verhältniss und der Natur des bei der Destillation gebliebenen Rückstandes, welcher mit dem Wärmeeffect correspondirt. Die Elementarzusammensetzung weist in der Tabelle ein allmäliges Wachsen des Kohlenstoffgehaltes und ein Abnehmen des Sauerstoffgehaltes nach, aber nicht immer ganz übereinstimmend. So enthalten manche Kohlen mit langer Flamme mehr Kohlenstoff und weniger Sauerstoff, als einige Schmiedekohlen, welche mehr Koke zurücklassen. Dies ist die Folge der Verbindungsweise der Elemente und ihres Condensationsgrades.

Diese fünf Typen charakterisiren sich schon durch äussere Kennzeichen, welche aber durch eine Destillation controlirt werden müssen. Die den Braunkohlen sich nähernden Steinkohlen mit langer Flamme sind verhältnissmässig hart, beim Anschlagen klingend, zähe, von unebenem Bruch, matt schwarz und von mehr braunem als schwarzem Stich. Mit abnehmendem Sauerstoff und damit abnehmender Produktion von Wasser beim Destilliren wird die Kohle zerreiblicher, weniger klingend, schwärzer und dichter. Der Glanz nimmt mit dem Wasserstoffgehalt und damit auch das Agglomerationsvermögen zu. Die den Anthraciten sich nähernden Kohlen sind rein schwarz und im Allgemeinen ein wenig mürber, als fette Kohlen mit kurzer Flamme. Die Eigenschaften werden indess durch erdige Beimengungen alterirt.

---

1) Stock, Chemic. News 1874 XXX Nr. 780 p. 211; Chem. Centralbl. 1874 p. 759.

2) L. Gruner, Annal. des Mines 1873 II p. 511, IV p. 169; Dingl. Journ. CCXIII p. 70, 242 u. 430; Seger's Notizbl. für Thonwaarenfabrikation 1874 Nr. 2 p. 208; Bullet. de la soc. chim. 1874 XXII Nr. 8 et 9 p. 417; Polyt. Centralbl. 1874 p. 534: Deutsche Industriezeitung 1874 p. 123; Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 p. 96.

Classen	C	H	O	O:H	Bei der Destillation zurückbleibender Koks	Natur und Ansehen des Koks
Trockene Kohlen mit langer Flamme (Sandkohlen)	75—80	5,5—4,5	19,5—15	4—3	0,50—0,60	Pulverförmig oder höchstens gefrittet.
Fette Kohlen mit langer Flamme (Gaskohlen, Sinterkohlen)	80—85	5,8—5	14,2—10	3—2	0,60—0,68	Geflossen aber sehr aufgebläht.
Fette oder Schmiedekohlen (Backkohlen)	84—89	5 —5,5	11 —5,5	2—1	0,68—0,74	Geflossen, mitteldicht.
Fette Kohlen mit kurzer Flamme (Verkokungskohlen)	88—91	5,5—4,5	6,5— 5,5	1	0,74—0,82	Geflossen, sehr compact, wenig blasig.
Magere Kohlen oder Anthracite, mit kurzer Flamme	90—93	4,5—4	5,5— 3	1	0,82—0,90	Gefrittet oder pulverförmig.

Dichtigkeit und Härte wachsen mit dem Aschengehalt, während der Glanz sich vermindert. Die Brennbarkeit und die Länge der Flamme hängen von flüchtigen Elementen ab. Die den Braunkohlen sich nähernden Steinkohlen entzünden sich leicht und brennen mit langer, russiger Flamme. Die an flüchtigen Bestandtheilen ärmeren, namentlich wasserstoffarmen Kohlen entzünden sich und verbrennen weniger leicht und halten lange an; die Flamme ist kurz und wenig rauchig. Ausserdem hängt die Brennbarkeit von der Natur der Asche ab. Eisenhaltige und kalkige Aschen verstopfen den Rost; thonige und kieselige Aschen bleiben pulverig und beeinträchtigen die Verbrennung weniger. In thonreichen Aschen findet man stets eine geringe Menge Alkali. Phosphorsaurer Kalk zeigt sich häufig und macht neben Alkalien die Asche zum Düngen geeignet. Die vorstehende Klassification correspondirt nicht nur mit dem Wärmeeffect, sondern bis zu einem gewissen Punkte auch mit dem geologischen Alter. Der Verf. giebt in seiner Abhandlung eine detaillirte Schilderung der fünf Kohlentypen hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften, der Zusammensetzung, des Vorkommens etc., bezüglich welcher wir auf das Original verweisen.

Paul Havrez[1]) veröffentlichte eine umfassende Arbeit über die Steinkohlen, deren Constitution, Eigenschaften, Wärmebildung und Abkömmlinge. Leider gestattet es der uns zur Verfügung gestellte Raum nicht, die überaus wichtige Abhandlung auch nur auszugsweise mitzutheilen. Eine deutsche Uebersetzung derselben in einer technischen Zeitschrift wäre im hohen Grade wünschenswerth und besonders auch für die Theerindustrie von Interesse, da der Abschnitt von der Ausbeute an Theer und Theerbestandtheilen in Havrez' Arbeit mit grosser Ausführlichkeit bearbeitet wurde.

Ueber die Entwerthung der Steinkohlen durch Lagerung im Freien[2]). Bei den zum Rohbrande oder zum Verkoken bestimmten Kohlen ist es von grösster Wichtigkeit, dass man weiss, ob das alte Vorurtheil gegen Lagerung der Kohlen im Freien begründet oder unzutreffend ist. Wird nämlich durch rationelle und im grossen Maassstabe angestellte Versuche mit Bestimmtheit nachgewiesen, dass durch eine längere Lagerung der Kohlen keine oder doch nur eine geringe Einbusse an Heizwerth eintritt, so wird sofort ein gänzlicher Umschwung der bisherigen, mit vielen Missständen verknüpften Kohlenvertriebs-Verhältnisse eintreten. Die grossen Kohlenconsumenten können dann genau den Vortheil berechnen, welcher aus den geringeren Grubenpreisen und billigeren Frachtsätzen im Sommer gegenüber dem in Geld nachweisbaren Verluste der Kohlen an Heizeffect erwächst. In Folge dessen wird man zu grösseren Sommerbezügen und zur Anschüttung auf Lager übergehen. Dadurch erwächst für die Zechen der namhafte Gewinn, dass der Sommer- und Winterbedarf, welcher jetzt zwischen 3 : 4 und 1 : 2 schwankt, sich mehr ausgleicht, und in Folge dessen eine gleichmässige Grubenbelegung das ganze Jahr hindurch eingeleitet werden kann. Auch würden dann die Transportanstalten, besonders die Eisenbahnen, im Stande sein, bei besserer Ausnutzung ihrer Transportmittel allen Anforderungen zu genügen. Der Wunsch, dass durch im grösseren Maassstabe auszuführende Versuche constatirt werden möchte, ob und in welchem Maasse bei den im Freien abgelagerten Kohlen eine Verminderung des Heizeffects eintrete, ist nun vor Kurzem verwirklicht worden, und die hierauf Bezug habenden Versuche sind in der „Zeitung des Vereins deutscher Eisenbahnverwaltungen" eingehend beschrieben. (Die untersuchten Kohlen wurden einer zwölfmonatlichen Lagerung im Freien unterworfen.) Die Resultate sind folgende:

1) Englische Peases-West-Kokskohlen erlitten keine Einbusse am Gewicht und am Heizeffect.

2) Kohlen des Glücksburger Flötzes, des v. d. Heydt-Schachtes bei Ibbenbühren verloren 1,4 Proc. am Gewicht, 6 Proc. am Heizwerth und 4,6 Proc. am Ausbringen des Koks.

---

1) Paul Havrez, Revue universelle 1874 XXXV p. 402.
2) Berggeist 1874 Nr. 49; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1112. (Vergl. Jahresbericht 1868 p. 797; 1869 p. 792 und namentlich die ausgezeichnete Arbeit von E. Richters, Jahresbericht 1870 p. 758.)

3) Kohlen der Zeche Carl bei Dortmund erlitten keinen Gewichtsverlust, aber 2,6 Proc. Einbusse am Heizwerthe und 2,1 Proc. am Koksausbringen.

4) Kohlen der Zeche Hibernia bei Gelsenkirchen erlitten 0,4 Proc. Einbusse am Gewicht, 0,6 Proc. am Heizwerthe und 2,1 Proc. am Koksausbringen.

5) Kohlen der Zeche Constantin bei Bochum erlitten 0,4 Proc. Einbusse am Gewicht, 0,4 Proc. Einbusse am Heizwerthe und keine Einbusse am Koksausbringen.

6) Borgloher (bei Osnabrück) Kokskohlen verloren 2,0 Proc. am Gewicht, 6 Proc. am Heizwerth und 0,5 Proc. am Koksausbringen.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei den westdeutschen Kohlen, wenn sie im Freien lagern, durchgehends eine Abnahme am Gewicht, am Heizeffect und am Ausbringen von Koks vor sich geht. Weitere, etwa zwei Jahre umfassende Proben werden vielleicht eine bedeutend gesteigerte Abnahme am Gewicht etc. ergeben.

C. D. Abel[1]) wendet (nach einem englischen Patent für L. Gailbordt) zur Herstellung von künstlichem Brennstoff Kalkwasser als Bindemittel für Kohlenstaub an. J. Deere[2]) liess sich (in England) ein Patent auf künstliches Brennmaterial geben. Kohlenstaub wird mit Natronwasserglaslösung unter Zusatz von etwas Thon in Blöcke geformt und getrocknet. Zur Verbreitung des Backens beim Verbrennen setzt man der Masse etwas Salpeter, Kaliumchlorat, Braunstein oder Eisenoxyd zu. Ueber T. R. Crampton's[3]) System der Anwendung von Kohlenstaub als Brennstoff[4]) sind weitere Mittheilungen erschienen, die etwas Neues jedoch nicht darbieten.

A. Gillon[5]) lieferte eine Schilderung der neueren Koksöfen mit Beziehung auf die belgischen Koksbereitungsanstalten. Die Verkohlung der Steinkohle in länglichen Haufen oder Meilern, wie sie noch in Wales und Staffordshire ausgeführt wird, hat den Vortheil, keine kostspieligen Anlagen, nur einige unbedeutende Bodenerwerbungen zu beanspruchen; andererseits hat sie die Nachtheile, dass sie fette Kohlen mit genügendem Stückgehalt verlangt, dass sie wenig gleichförmigen und wenig festen Koks liefert und ein relativ geringes Ausbringen gewährt. Eine Steinkohle, welche in passenden Oefen 75 bis 80 Proc. Koks giebt, liefert im Meiler nur 60 bis 65 Proc. Hieraus folgt, dass die Haufenverkohlung sich nur da rechtfertigen lässt, wo die Anlagekosten sehr hoch und die Kohlenpreise sehr niedrig sind. Je nachdem die Kohle im Preise steigt, muss man nothwendiger Weise die Meilerverkokung aufgeben und zu Oefen übergehen; dies beobachtet man

---

1) C. D. Abel, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 1033.

2) J. Deere, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 600.

3) T. R. Crampton, Jahresbericht 1869 p. 816; 1871 p. 914. (Vergl. ferner Whelply und Storer, Jahresbericht 1873 p. 968.)

4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 194.

5) A. Gillon, Revue universelle 1873 XXXIV p. 193; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 242 u. 271.

gegenwärtig in England. In Belgien hat man diese Uebergangsperiode schon lange durchgemacht und ist bestrebt, den Oefen die besten Construktionen zu geben. 1852 wurde die Förderung der für die damalige Koksmethode erforderlichen Fettkohlen im District von Charleroi unzureichend und der Verkaufspreis erhob sich zu einer für die Hütten beunruhigenden Höhe. Man wurde gezwungen, Brennmaterial zu sparen und Mittel zu suchen, um halbfette und magere Kohlen zu koken. Unter diesen drängenden Umständen wurden zahlreiche Ofenconstruktionen ersonnen, unter denen die Industrie zu wählen hatte. Später entstand dieselbe Frage für den Lütticher Bezirk, wo man jetzt eine ganze Reihe von Oefen in voller Function beobachten kann, welche in verschiedenem Grade den diversen Problemen entsprechen, die die Construktion zu lösen suchten. Diese Probleme finden sich in jeder industriellen Frage; sie betreffen die Natur der Rohstoffe, das Ausbringen, die Beschaffenheit der Produkte, die Arbeitslöhne und Anlagekosten. Es war stets leicht, fette Kohlen zu koken; aber seit die Förderung dieser mit der Koksfabrikation nicht mehr gleichen Schritt hält, wurde man genöthigt, hierzu weniger fette Kohlen geringerer Qualität zu verwenden. Man hat dies erreicht, indem man die Ofenbreite mehr und mehr vermindert und die Kohlen in schmalen Oefen erhitzt, die durch die Flammen benachbarter Oefen äusserlich heftig erwärmt werden; halbfette Kohle, durch die Ofenhitze auf diese Weise plötzlich zu vollem Backen gebracht, sintert zusammen und giebt guten Koks. Um das Ausbringen zu steigern, suchte man die Kohle in verschlossenen Gefässen zu behandeln, d. h. ohne Luft in das Ofeninnere gelangen zu lassen. In diesem Fall circuliren die Destillationsgase der Kohlen in den Canälen, die sich um den Calcinationsraum herum befinden, und werden hier durch Zutritt warmer, gut regulirter Luft vollständig verbrannt. Die schnelle Füllung und Entleerung der Oefen und das rasche Löschen der Koks waren ebenfalls dem Ausbringen günstig. Das gleichförmige Backen der Koks hängt von den Ofendimensionen und von einer guten Anordnung der Canäle ab, in denen die Flammen circuliren; gewissen Einfluss schreibt man auch der Anwendung von Doppelthüren zu. Die Festigkeit des Koks hängt besonders von der vorhergehenden Zerkleinerung der Kohlen und von der Chargenhöhe in den engen Oefen ab. Die Reinheit desselben wird wiederum durch gutes Waschen unreiner Kohlensorten bedingt. Ersparniss an Arbeitslohn wurde erreicht durch Einführung der Ofenfüllung mit Hilfe von auf Wagengestellen ruhenden Trichtern an Stelle der alten Methode mit der Schaufel, durch Entleerung mit Dampfschiebern anstatt mit Händen und Kratzen, durch Ablöschen mit dem Wasserstrahl an Stelle des Eimers. Aus demselben Grunde besitzen die nach guten Grundsätzen angelegten Werke drei Transportniveaus; das erste und höchste entspricht dem Ofendach und dient für die Aufgebewagen; das zweite bildet das Entleerungsniveau und das dritte den Weg für die Entfernung des fertigen Produkts. Der Entleerungsboden der Oefen befindet sich unmittelbar über den Verladewagen. So sind die neuesten Werke meist angelegt.

Die alten Oefen mit vollen Wänden, die sog. Bäckeröfen,

welche mit der Krücke entleert werden und sich in England noch zahlreich finden, sind in Belgien längst verschwunden. Sie sind durch Oefen mit erwärmten Wänden und mechanischer Entleerung ersetzt. Der Werth dieses Wechsels zeigt sich am besten in den Gestehungskosten; 1 Tonne Koks kostet:

1) in den alten Oefen:

1538 Kilogr. Kohlen, 10,78 Frcs. pr. 100 Kilogr. .	Fr. 16,58
Arbeitslöhne	„ 1,00
Unterhaltung, Reparatur, Transport	„ 0,75
	Fr. 18,33

2) in den Smet-Oefen:

1333 Kilogr. Kohlen, 10,78 Frcs. pr. 100 Kilogr. .	Fr. 14,37
Arbeitslöhne	„ 0,66
Unterhaltung, Reparatur, Transport	„ 0,85
	Fr. 15,88

Unterschied demnach 2,45 Frcs. pr. 1000 Kilogr. Koks.

Das System Smet[1]) findet man zu Ougrée, Seraing, Grevignée. Es ist ein Ofen mit 2 Thüren und mit mechanischer Entladung; seine Dimensionen sind: 7 Meter Länge, 0,65 Meter Breite, 1,60 Meter Höhe; 40 bis 50 hl. Charge und gewöhnliche Betriebsdauer 24 und 36 Stunden. Die Kohle wird durch 2 Trichter aufgegeben. Die Flamme eines im Betrieb befindlichen Ofens entweicht durch Oeffnungen am Beginn des Gewölbes, durchströmt die Wände in 2 horizontalen Kanälen, circulirt dann unter der Sohle in Zügen und gelangt endlich zum Schornstein. Kokt man halbfette Kohlen, so erwärmt die Flamme zuerst die Sohle eines Nachbarofens und dann erst diejenige des eigenen. Aenderungen sind getroffen in der Kanalordnung, um die Brechungen der Flamme zu vermindern, die das Mauerwerk angreifen, und um die Reinigung der Züge zu erleichtern. Solche Oefen, von Cheneux construirt, finden sich zu Ougrée. Gilbert hat zu demselben Zweck die horizontalen Kanäle in den Wänden durch verticale Züge in mehreren Mauermassivs im Hennegau ersetzt. Diese Verbesserung ist dann mehrfach angenommen. Der Smet-Ofen, der in Belgien und im Auslande viel Erfolg fand, scheint allmälig anderen Systemen zu weichen, namentlich den Oefen von Dulait, Coppée und Appolt.

Das System Dulait[2]) bildet Gruppen von je 2 Oefen, die sich gegenseitig wärmen. Diese Gruppeneintheilung findet man eben so beim System Coppée; sie gestattet, einen Theil der Anlage zu isoliren und zu löschen und den anderen in Betrieb zu lassen. Die Flamme tritt von oben in einen verticalen Kanal ein, zieht daraus direct unter die Sohle und circulirt hier in einem Hauptkanal, an dessen Enden sich der Strom in einen Zug zu jeder Seite des Hauptkanals theilt. Am Ende dieser Züge steigt die

1) Jahresbericht 1871 p. 916.
2) Jahresbericht 1871 p. 916.

Flamme wieder empor in die Wände, wo jeder der 4 Ströme einen Zickzack macht, ehe er sich zur Esse begiebt. Eine jede Esse besitzt 4 Abtheilungen. Der Ofen ist 7 Meter lang, 0,75 Meter und verschieden breit nach der Kohlenbeschaffenheit, bis zum Gewölbeanfang 1,15 Meter hoch; die Gewölbehöhe ist 0,10 Meter. Die Sohlenneigung gegen die Auszugsöffnung beträgt 0,02 Meter per 1 Meter. Um Wärmeverluste zu vermeiden, besitzen diese Oefen Doppelthüren. Die gusseisernen Thüren bestehen aus zwei Theilen; die untere, 0,70 Meter hohe, wird geöffnet zum Entleeren und schliesst sich unmittelbar danach; der obere Theil, 0,48 Meter hoch, wird beim Einführen der Krücke zum Ebenen der Charge geöffnet. Die Aussenthüren, 0,30 Meter von jenen befindlich, sind aus 5 Millim. starkem Blech. Hiernach nimmt die Kohle im Ofen nur 6 Meter Länge ein. Die Glühung im geschlossenen Raum ist Princip des Dulait-Ofens. Nach der Füllung werden alle Thüren sorgfältig mit Lehm verschmiert. Auch die Aufgebetrichter besitzen Doppelverschluss; ein gusseiserner Deckel liegt auf den Ziegeln und ist verklebt, und oberhalb ist die Trichteröffnung durch einen Deckel verschlossen, dessen Rand in einer kreisförmigen Rinne lagert, die mit Kohlenstaub angefüllt ist.

Geschlossene Gefässe lassen ein Maximalausbringen erwarten. Aber wenn die Luft abgeschlossen ist und ein Theil der Charge im Ofen nicht brennt, um den übrigen in Koks zu verwandeln, so muss man sich gleichwohl die zum Backen nöthige Wärme verschaffen. Indem sich Dulait einer schon früher von Cox in England vorgeschlagenen Idee nähert, lässt er die brennbaren Gase der Kohlen in den Kanälen mittelst zahlreicher Einströmungen von warmer Luft verbrennen. Hierzu ist eine Wand der Kanäle, in denen die brennbaren Gase circuliren, aus 2 Reihen von übereinander gestellten hohlen Ziegeln gebildet. Diese haben einen Querschnitt von 0,10 auf 0,12 Meter, sie sind durchbohrt mit einem Loch von 0,05 Meter Weite, so dass sie nebeneinander gestellt, zwei übereinander befindliche Leitungen bilden, von gleicher Länge wie die Kanäle. Die untere Leitung ist an der vorderen Ofenseite offen und am anderen Ende geschlossen, wo sie sich erhebt, um mit der oberen parallelen Leitung zu communiciren. Diese ist ihrer Dicke nach mit Löchern von 8 Millim. Weite durchbohrt und zwar in Abständen von 0,1 Meter. Diese münden in den Kanal, in welchem die Brenngase circuliren. Bei dieser Anordnung dringt die äussere Luft, durch den Zug veranlasst, in die untere Leitung, erwärmt sich hier und, in der oberen Leitung angekommen, dringt sie quer in den Strom hinein, getheilt in viele Luftstrahlen, welche, den Contakt vervielfachend, die Gase vollständig verbrennen. Diese liefern die grösstmögliche Wärme und werden für die Heizung vollkommen benutzt. Liefert die Kohle genügende Brenngase, durch deren Verbrennung hinreichende Wärme erzeugt wird, um die Destillation vollständig abzuführen, den Apparat und den festen Stoff behufs continuirlicher Arbeit auf die erforderliche Temperatur zu bringen, so vermeidet hiernach dieses System jeden Luftzutritt in den Ofen und ermöglicht damit das höchste Ausbringen. Dieser Luftabschluss ist bedingt durch Beobachtung einer vollkommenen Verklebung der Thüren.

Der Coppée-Ofen[1]) erfreut sich gegenwärtig grosser Beliebtheit. Belgien hat deren 524 im Betriebe und 192 im Bau, Preussen 1805 fertig und 138 im Bau, Frankreich 186 im Gange, England 30 zu Thorncliff fertig und 30 im Bau. Auch hier enthält ein Massiv eine Reihe von Oefen, die Gruppen von je 2 Stück bilden. Die Flammen von 2 Oefen derselben Gruppe entweichen durch eine Löcherreihe *aa*, die sich der Länge nach im Gewölbe befinden, ziehen durch Verticalzüge *b* hinab und vereinigen sich unter der Sohle eines Ofens; hier erwärmen sie sich und strömen dann unter die Sohle eines Nachbarofens; hierauf strömen sie durch einen vertical herabgehenden Kanal *c* in eine gemeinsame Galerie *A*, die sie entweder direct zur Esse oder erst unter Kessel und dann zur Esse leitet. Die Gase werden durch 2 Reihen zahlreicher warmer Luftstrahlen verbrannt, deren eine bei *dd* in den Ofen und die andere in die Verticalkanäle bei *ee* tritt. Der Luftzutritt wird durch die Schieber *D* und *F* geregelt. Die Galerien unter dem Mauerwerk werden von einem frischen Luftstrom durchzogen, der dasselbe kühlt und schützt. Diese Luft tritt durch *MM* ein, durchströmt 4 Galerien *NN* von gewöhnlichen Ziegeln; bei *Z*, im Mittelpunkt des Massivs, steigt sie empor und dringt in die Kanäle *OO*, um 2 Essen zu benützen. Um Wärmeverluste zu vermindern, bringt man über das Ofengewölbe eine 0,50 Meter starke Thonschicht, die man wieder mit Ziegeln bedeckt. Die gewöhnlichen Ofendimensionen sind: 9 Meter Länge, 0,45 Meter Breite, 1,20 Meter Höhe für 24stündiges Backen und 0,60 Meter Breite und 1,70 Meter Höhe für 48stündiges Backen. Das Kohlenaufgeben erfolgt schnell durch 3 Trichter *t*. Die Eigenthümlichkeiten des Coppée-Ofen sind:

1) Geringe Breite und passende Kanalanlage zur Behandlung wenig fetter Kohlen.
2) Gasverbrennung durch doppelte Lufteinführung, die jede Rauchentwickelung hindert.
3) Vereinigung aller brennbaren Gase in einem grossen Kanal unter den Oefen, um sie zur Kesselheizung zu benutzen. Man glaubt ein Ofen könne 3 bis 4 Pferdekräfte erzeugen; diese Kraft wird zur Kohlenzerkleinerung, zur Ofenentleerung etc. verwendet.
4) Endlich die Galerien zur Kühlung und Schonung des Mauerwerks.

Appolt scheint in seinen verticalen Oefen[2]) die grösstmögliche Vollkommenheit erreicht zu haben. Ein Massiv Appolt enthält 12,18 oder 24 in 2 Reihen gestellte Oefen; jeder Ofen ist 4 bis 5 Meter hoch. Zur Erleichterung des Koksausziehens erweitert er sich von oben nach unten, so dass er oben 1,10 × 0,35 Meter und unten 1,25 × 0,45 Meter Querschnitt besitzt. Während der Calcination ist der Ofenboden durch eine Charnirthür verschlossen. Zuerst giebt man durch die obere Mündung Koksstaub auf, der auf dem Boden eine Lage von 0,30 Meter Dicke bildet. Dann bringt man den Aufgebewagen über die Mündung und füllt die zer-

1) Jahresbericht 1870 p. 785; 1871 p. 916.
2) Jahresbericht 1870 p. 785; 1871 p. 916.

kleinerte Charge auf einmal ein. Man schliesst die Mündung mit einem feuerfesten Stein und verklebt ihn mit Lehm, so dass sich die Kohle in ganz geschlossenem Raum befindet. Durch die Wandwärme destilliren die Kohlengase und entweichen durch kleine Oeffnungen, die 0,15 Meter lang und 0,2 Meter hoch sind, und sich 0,40 Meter über dem Boden in den Wänden befinden. Sie strömen in den zusammenhängenden hohlen Raum der Wände, der alle Oefen umgiebt, und verbrennen hier unter Zutritt der Luft, die seitlich eintritt. Die hierdurch erzeugte Wärme bewirkt die Verkokung. Die Verbrennungsprodukte erreichen die Schornsteine durch 12 horizontale Kanäle, die mit Registern versehen und so vertheilt sind, dass sie die Wärme gleichmässig um die Oefen herum leiten. Um die Anlage solid zu machen und alle Oefen zu vereinen, verbindet man sie durch starke Ziegelsteine, die 2 Oefen gemeinsam sind und die umschliessenden Räume rautenförmig durchsetzen. Die Mauern, auf denen die Oefen ruhen, lassen zwischen sich 2 Galerien mit Schienenbahnen für die Entleerungswagen. Zum Entleeren öffnet man die Thür am Boden und der Koks fällt in den mit mit feuerfesten Ziegeln innen ausgekleideten Wagen, in dem er mit Wasser gelöscht werden kann. Durch diese Ofenconstruktion sucht man folgende Vortheile zu erreichen:

1) Die Calcinirung erfolgt im geschlossenen Raum allein durch Verbrennung der aus den Kohlen entwickelten Gase, was für das Ausbringen günstig ist.
2) Die Erwärmungsfläche ist sehr ausgedehnt; sie erreicht fast 190 Quadratmeter auf eine Kohlencharge von 15,000 Kilogr. Die geringe Ofenbreite gestattet ein schnelles und gleichmässiges Verkoken.
3) Indem sich die Flammen aller Oefen in dem sie umgebenden Raum vereinigen, bedingen sie gleichmässige Temperatur.
4) Die verticale Ofenstellung erleichtert ganz ausserordentlich die Füllung und Entleerung; da sich an den Wänden keine Hindernisse finden, so wird die Charge compacter; die Massivs, sich nach oben ausdehnend, beanspruchen relativ weniger Boden.

Die Nachtheile sind diese:

1) Bei ungeeigneten Terrainverhältnissen muss die Charge auf den Ofen emporgeschafft werden.
2) Zuweilen bilden sich an den Wänden Ansätze, die man mit Stangen abstossen muss, damit der Koks niedergeht.
3) Die Leitung dieser Oefen ist nicht leicht und wenn ein Ofen zu reinigen ist, muss das ganze Massiv kalt liegen.

Für eine vollständige Koksanlage kann man die Kosten pro Tonne nicht gewaschene Koks in 24 Stunden annehmen:

nach Coppée auf 2500 Frcs.
„ Smet „ 3000 „
„ Appolt „ 5000 „

Dagegen beansprucht der Coppée-Ofen an Terrain 2 Mal und der Smet-Ofen $2^1/_2$ Mal so viel wie der Appolt-Ofen für dieselbe Produktion.

Die Verwerthung der Excremente als Brennmaterial ist von Petri[1]) (in Berlin) in Angriff genommen worden. Derselbe hat Versuche über ein Verfahren angestellt, durch welches aus den im desinficirten Zustande abgefahrenen Excrementen Brennmaterial dargestellt werden soll, und die dabei erzielten Resultate sollen günstig sein. Petri präparirt einen pulverförmigen Zusatzstoff, durch welchen die Excremente im Aufnahmegefäss mit geringen Kosten desinficirt und geruchlos werden. Durch eine eigene Kesselconstruction und mittelst Abdampfung behufs Ausscheidung der flüssigen Bestandtheile stellt er, ohne dass man durch üblen Geruch belästigt wird, eine Masse von der Consistenz des knetbaren Lehmes her, aus welcher Brennsteine geformt werden. Dies geschieht, indem eine Maschine den bearbeiteten Stoff in Strähnen ausstösst, von denen mittelst eines Drahtes die Steine abgeschnitten werden. Die geformten Brennsteine werden dann wie Ziegel getrocknet und bilden als Fäcalsteine ein Brennmaterial von der Leistungsfähigkeit der Braunkohle; sie liefern eine Asche, die zu gutem Phosphat-Dünger verwendbar ist; sie sind völlig geruchlos und verbrennen auch völlig geruchlos. Petri hat sein Verfahren dem Berliner Magistrat zur Prüfung und zur versuchsweisen Anwendung in grösserem Maassstabe vorgelegt. Durch das Gelingen desselben würde die Abfuhrfrage nach mehreren Seiten sehr vereinfacht werden. Zunächst ist keine Sonderung der festen und flüssigen Excremente erforderlich. Ferner können die durch den Zusatz desinficirten Excremente in den Aufnahmegefässen zu jeder Tageszeit abgefahren werden. Die Abfuhrmassen bedürfen überdies zur Aufbewahrung weder abgelegener noch umfangreicher Depots, da die Maschinen sehr schnell und ohne Beihilfe von viel menschlicher Arbeitskraft wirken.

Statistica über Kohlenproduktion.

α) Die Kohlenproduktion des deutschen Reiches und der Antheil Preussens betrug in den Jahren 1862 bis 1871.

1. *An Steinkohlen.*

In den Jahren	Deutschland		Preussen	
	Produktion Ctr.	Werth Thlr.	Produktion Ctr.	Werth Thlr.
1862	311,525,560	27,699,298	270,391,194	23,503,695
1863	338,134,152	28,489,558	293,724,980	24,267,588
1864	388,179,637	33,519,080	339,308,882	28,514,968
1865	435,894,169	40,176,364	379,946,072	34,107,386
1866	432,594,926	42,410,038	381,079,893	35,972,854
1867	576,161,426	45,804,734	420,571,116	39,157,936
1868	514,095,157	48,597,029	454,630,648	41,696,089
1869	535,487,365	51,928,403	475,221,881	44,795,325
1870	527,905,390	54,512,360	466,324,753	46,038,624
1871	587,465,446	72,783,765	519,340,875	60,914,635

1) Petri, Allgem. polyt. Zeit. 1874 p. 168; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 284; Hess. Gewerbebl. 1874 p. 256; Württemberg. Gewerbebl. 1874 p. 271; Dingl. Journ. CCXIII p. 258; Polyt. Centralbl. 1874 p. 992 und 1312.

Die Produktion von 1862—1866 der 1866 neu erworbenen Provinzen ist mit derjenigen Preussens zusammengefasst. Die Produktionsmenge betrug 1871 88,5 Proc. (Preussen 92 Proc.) mehr als 1862; der Werth derselben hingegen 162 Proc. (Preussen 159 Proc.) mehr. Die Zahl der Arbeiter betrug 1871 150,005, davon Preussen 131,575.

2. *An Braunkohlen.*

In den Jahren	Deutschland		Preussen	
	Produktion Ctr.	Werth Thlr.	Produktion Ctr.	Werth Thlr.
1862	101,687,984	4,703,363	79,793,624	3,587,395
1863	109,189,899	5,061,241	84,198,718	3,901,638
1864	124,078,356	5,850,176	97,167,537	4,545,366
1865	135,161,139	6,594,571	104,846,793	5,097,975
1866	130,661,182	6,282,697	102,010,586	4,878,684
1867	139,896,358	6,683,681	110,207,562	5,234,247
1868	143,487,300	6,660,840	112,046,463	5,166,250
1869	151,390,897	7,017,227	120,293,754	5,525,270
1870	152,104,684	7,351,039	122,330,423	5,779,921
1871	169,664,979	8,757,548	137,524,902	6,965,931

Die Produktionsmenge der Braunkohlen von 1871 steigerte sich gegen 1866 um 66,8 Proc. (Preussen 72,3 Proc.). Der Werth um 85,8 Proc. (Preussen 94,2 Proc.). Die Zahl der Arbeiter betrug 1871 23,652, davon 16,863 auf Preussen. Die Produktion Mecklenburgs von 1862—1868 ist in dieser Tabelle nicht mit inbegriffen. Die Zahlen würden aber wenig alterirt werden, da Mecklenburg von 1869—1871 jährlich im Durchschnitte nur 81,948 Centner im Werthe von 6370 Thlr. producirt hat.

In dem Jahre 1872 hat Preussen producirt Steinkohlen 590,475,512 Centner = 85,118,828 Thlr. oder 4,32 gr. pro Centner, Braunkohlen 148,992,730 Centner = 7,957,125 Thlr. oder 1,60 gr. pro Centner, zusammen also 739,468,242 Centner im Werthe von 93,075,953 Thlr. Die Steinkohlenproduktion hat also gegen 1871 um 71,134,637 Centner und 24,204,193 Thlr. zugenommen (resp. 13,7 und 39,7 Proc.). Die Braunkohlenförderung wuchs um 11,467,828 Centner oder 8,3 Proc., ihr Werth um 991,194 Thlr. oder 14,1 Proc.

β) In Oesterreich (Cisleithanien) wurden im Jahre 1872 producirt

Braunkohlen	86,133,260	Centner
Steinkohlen	74,047,339	„

γ) Die Steinkohlenproduktion E n g l a n d s betrug:

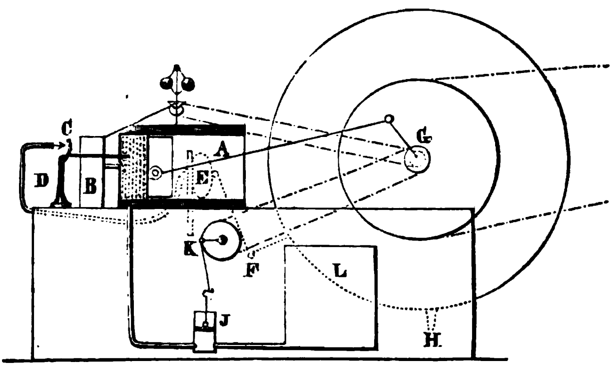
	Tons (à 906,8 Kilo)	Werth in Pfd. Stg.
1860	80,042,698	20,010,674
1861	83,635,214	20,908,803
1862	81,638,338	20,409,584
1863	86,292,215	21,573,053
1864	92,787,873	23,197,968
1865	98,150,587	24,537,646
1866	101,630,544	25,407,635
1867	104,500,480	26,125,145
1868	103,141,157	25,785,289

	Tons (à 906,8 Kilo)	Werth in Pfd. Stg.
1869	107,427,557	26,856,889
1870	110,431,192	27,607,798
1871	117,352,028	35,205,608
1872	123,497,316	46,311,143

Petroleum als Heizmaterial.

Jul. Hock[1]) (in Wien) hat einen neuen, durch Petroleum getriebenen Motor construirt, der besonders für die kleine Industrie bestimmt ist. Die erste, bei einer Nähmaschine gemachte Anwendung soll zufriedenstellende Resultate gegeben haben. Die durch Fig. 84 ausgedrückte

Fig. 84.



Skizze wird eine Vorstellung von der Einrichtung dieses Motors geben. Das Princip, nach welchem der neue Motor construirt ist, gleicht dem der horizontalen Dampfmaschinen mit einfacher Wirkung, mit dem Unterschiede, dass die Explosionskraft von Petroleum die des sich ausdehnenden Dampfes ersetzt. Der Boden des Cylinders *A*, welcher doppelte Wandungen hat, ist mit drei Ventilen versehen. Das mittelste, mit einem sehr feinen Sieb versehen, führt das Petroleum aus einem Behälter *B* herbei. Links neben diesem Ventil befindet sich ein zweites, in welches im geeigneten Moment eine Flamme *C* durch einen Luftstrom gestossen wird. Das sehr feine zertheilte Petroleum entzündet sich durch diese Flamme, es erfolgt eine Explosion,

1) Jul. Hock, Revue industr. 1874 Février p. 36; Uhland's Maschinenconstructeur 1874 Nr. 13 p. 195; Polyt. Centralbl. 1874 p. 402 (Eine weit ausführlichere Beschreibung des Petroleum-Motors ist nachzulesen in Engineering 1874 Sept. p. 242; Dingl. Journ. CCXII p. 73, 198; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1318; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 245).

durch welche die beiden Ventile geschlossen werden und der Kolben nach vorn getrieben wird. Der Kolben ist mit einem Charnier versehen, in welchem die Kolbenstange, welche direct an die Kurbel angehängt ist, schwingen kann. Die Kurbelwelle trägt an der einen Seite eine Riemenscheibe, an der anderen ein Schwungrad. Ein Daumen *H* wirkt bei jeder Umdrehung des letzteren auf den Winkelhebel *F*, welcher auf einen Kautschukball *E* drückt. Die in diesem eingeschlossene Luft wird durch ein Rohr *D* der Gas- oder Petroleumflamme *C* zugeführt, welche sich dadurch, wie die Flamme von einem Löthrohr, für einen Augenblick verlängert und die Explosion hervorruft. Das Petroleum wird allein durch den Druck der Atmosphäre in den Cylinder geführt, da der Kolben bei seinem Vorwärtsgehen einen luftleeren Raum in demselben erzeugt. Der dem Schwungrade gegebene Stoss bewirkt das Zurückgehen des Kolbens. Die Luft in dem Kautschukball *E* erneuert sich beständig durch das Rohr *K*. Um den Cylinder abzukühlen, lässt man zwischen seinen Wandungen kaltes Wasser circuliren, welches durch eine Pumpe *I* aus dem Behälter *L* entnommen wird. Auf dem Cylinder befindet sich noch ein Centrifugalregulator, der durch eine Schnur und konische Räder bewegt wird und den Zutritt des Petroleums durch eine Combination von Hebeln regulirt. Der durch die Verbrennung des Petroleums erzeugte Rauch tritt durch das dritte Ventil beim Rückgange des Kolbens aus und zieht durch einen Schornstein ab. Die Bewegung dieses Ventiles wird durch ein auf der Kurbelwelle befindliches Excentrik bewirkt. Die ganze Maschine ruht auf einer gusseisernen Platte und einem Fundament von Holz oder Mauerwerk. Die einzigen Vorbereitungen für das Ingangsetzen sind das Oeffnen eines Hahnes und das Anzünden der Lampe *C*. Dieser Petroleum-Motor wird für 1 bis 3 Pferdestärken hergestellt werden. Für eine Maschine von $^5/_4$ Pferdestärken wird der Preis 3500 Francs sein, einschliesslich der Fundamentplatte und der Wasserpumpe.

Als Vortheile dieses Motors erscheinen: 1) Abwesenheit jeder Gefahr in Folge von Unwissenheit oder bösem Willen. 2) Freiheit von einer behördlichen Erlaubniss für die Aufstellung. 3) Augenblickliches Anhalten und Ingangsetzen. 4) Wenig Geräusch bei der Arbeit. 5) Geringe Anschaffungskosten.

Eine Vergleichung des Preises für Erzeugung einer Wärmeeinheit durch Petroleum, Gas oder Steinkohle lässt allerdings die Vortheile dieses neuen Motors ein wenig zweifelhaft erscheinen. Das Kilogramm Steinkohle giebt 8000 Calorien, das Kubikmeter Gas 6000 und das Kilogramm Petroleum gegen 12,000 Calorien. Die Anschaffungspreise sind resp. 0,15, 0,30 und 1 Franc. Daraus folgt, dass die Kosten für eine Wärmeeinheit sich verhalten wie resp. 1 : 6 : 10, Zahlen, die allerdings nicht zu Gunsten des neuen Motors sprechen. Andererseits kann ein Versuch, an einer Nähmaschine gemacht, noch nicht für endgiltig angesehen werden. Die kleine Industrie würde nur in dem Falle Nutzen ziehen, wo sich geringe Produktionskosten der bewegenden Kraft mit der Leichtigkeit der Unterhaltung und Bedienung vereinigten. Besonders aber wird der neue Apparat gegen den Lärm, den er hervorruft, zu kämpfen haben. Die Erfinder versichern zwar, dass die

Maschine wenig Lärm macht, aber man muss es erreichen, dass sie keinen Lärm macht, denn für die Arbeit im Zimmer ist zuerst die Bedingung zu erfüllen, dass kein Lärm gemacht werde, und die Nähmaschine selbst ist in dieser Beziehung nicht ohne Unbequemlichkeiten.

In der Sitzung des *American Institut* vom 18. März 1873 hat Merg [1]) eine Methode zur Verwendung des Petroleums als Brennstoff mitgetheilt, welche seit länger als einem Jahre die befriedigendsten Resultate geliefert haben soll. Nach derselben werden die Roststäbe in den Dampfkesseln durch mit Wasser gefüllte Gefässe ersetzt und das Petroleum vom Boden dieser Gefässe durch das Wasser aufsteigen gelassen. Die Petroleum-Reservoirs befinden sich so weit als möglich vom Feuerraume entfernt. Die Verbrennung des Petroleums auf der Wasseroberfläche wird mittelst eines Dampfgebläses in Thätigkeit gesetzt, welches der Flamme eine bedeutende Intensität und Heizkraft verleiht. Die Brennstoff-Ersparniss, welche bei dieser Heizmethode erzielt wurde, beträgt 50 Proc. gegenüber den gewöhnlichen Heizungen.

Gasfeuerung.

Ueber die Verwendung des Reutlinger bituminösen Schiefers zur Herstellung von Heizgasen ging der Redaction des Jahresbericht durch die Güte des Herrn Hüttendirectors Dorn in Tübingen folgende Mittheilung zu [2]). „Das unter dem Namen bituminöser Schiefer bekannte Glied der schwäbischen Liasformation (schwarzer Jura), ist Brennmaterial [3]). Schon vor Jahrhunderten wiesen Erdbrände in Schiefergegenden auf diese Eigenschaft des genannten Gesteins hin, und man hat auch zu verschiedenen Zeiten versucht, dasselbe als Brennmaterial zu benützen. Solange man aber den Schiefer in für gewöhnliches Brennmaterial eingerichteten Feuerungen verwenden zu können glaubte, mussten die Ergebnisse ungünstig ausfallen, was sich schon daraus erklärt, dass ein beträchtlicher Theil der Hitze, welche durch die Verbrennung der organischen Bestandtheile des Schiefers entwickelt wird, von den nicht brennbaren Rückständen absorbirt wird, welche man genöthigt ist, aus dem Feuerraum herauszuschaffen. Selbst den Schieferölfabriken ist es nicht gelungen, bei ihrer Oelgewinnung die Steinkohlenfeuerung durch Schieferfeuerung zu ersetzen, und sie waren daher durch die steigenden Kohlenpreise gezwungen, die Oelgewinnung ganz einzustellen. Im Januar 1873 versuchte ich, auf der Schieferölfabrik Reutlingen die Anwendung des Schiefers als Brennmaterial dadurch zu ermöglichen, dass ich Heizgase aus diesem Gestein erzeugte, und es ist mir

1) Merg, Engineering, deutsche Ausgabe 1874 Juni p. 297; Polyt. Centralbl. 1874 p. 982.
2) Eingelaufen am 10. Mai 1874.
3) Vergl. Jahresbericht 1871 p. 914.

auch gelungen, einen einfachen Gasgenerator für Schiefer zu construiren, welcher Gase liefert, die zu jeder Art von Flammfeuerung geeignet sind. Die theoretische Heizkraft des neuen Brennmaterials wird hierbei vollständig ausgenützt und die Heizung mit Schiefergasen stellt sich nach Umständen auf ein Viertel des Aufwands für Steinkohlenfeuerung. Die Oelgewinnung wird seitdem in Reutlingen bei Schiefergasheizung betrieben, überdies ist das neue Brennmaterial in der mechanischen Weberei wollener Schuhstoffe der Herren Roth & Cie. in Reutlingen, deren sämmtliche Maschinen etc. mit Dampfkraft betrieben werden, zur Kesselheizung ausschliesslich in Anwendung. Bei Besichtigung dieser Heizungen wird man besonders überrascht durch die Wahrnehmung, dass keine Spur von Russ, Rauch oder schädlichen Geruchs die Nachbarschaft oder die Arbeiter belästigt, und dass in dieser Beziehung die neue Heizung jeder andern Steinkohlenfeuerung vorzuziehen ist. Was das Verhältniss betrifft, in welchem der Schieferverbrauch zum Steinkohlenverbrauch steht, so hängt dasselbe ab: 1) von der Qualität des Schiefers selbst; indem der Gehalt des Schiefers an organischer Substanz um mehrere Procente variirt; bei den bis jetzt eingerichteten Schieferheizungen wird ein Schiefer von durchschnittlich 12 Proc. organischer Substanz angewendet und es ersetzen 5—10 Centner Schiefer einen Centner Steinkohlen; 2) ist das Verhältniss des Schieferverbrauchs zum bisherigen Kohlenverbrauch davon abhängig, ob die Heizung ohne Unterbrechung fortgeht, oder ob kleinere oder grössere Unterbrechungen stattfinden. Bei der ununterbrochenen Rohölgewinnung der Schieferölfabrik sinkt der Schieferverbrauch bis auf 5 Centner Schiefer statt eines Centners Steinkohlen, während bei der Fabrik der Herren Roth & Cie., welche gegenwärtig täglich nur 10 Stunden in Betrieb ist, 1 Centner Steinkohlen 8—10 Centner Schiefer als Aequivalent braucht. Bei Beurtheilung der Zweckmässigkeit und Berechnung des Nutzens der Heizung mit Schiefer kommen die Eigenschaften der Rückstände sehr in Betracht. Diese ausgebrannten Rückstände sind nämlich keineswegs blos lästige Produkte, sondern sie sind verwendbar und verwerthbar. Die chemische Zusammensetzung dieser Rückstände, ihr Gehalt an Kalk, aufgeschlossenen Silicaten, Phosphaten, Sulfaten und Kali macht sie für verschiedene Verwendungsarten geeignet. Längst bekannt ist die Düngwirkung des gebrannten Schiefers. Noch ehe der Schiefer als Brennmaterial bekannt wurde, bestand in Gomaringen eine Schiefermehlfabrikation, deren Produkte von den Vorständen der landwirthschaftlichen Vereine der Umgegend empfohlen und auch vielfach von den Landwirthen als Düngungsmittel angewendet werden. Die ausgebrannten Schieferrückstände sind aber auch ein für Feld- und Waldwege sehr zu empfehlendes Strassenmaterial. Diese Wege sind in Schiefergegenden gewöhnlich sehr schlecht und bei nassem Wetter gar nicht fahrbar. Durch Benützung der Schieferabbrände werden diese Wege ganz vortrefflich, und wenn auch dieses Material häufiger Erneuerung bedarf, so ist ja das Resultat gerade der Dünger, den man auf diese Weise umsonst bekommt. Eine andere Verwendung des ausgebrannten Schiefers ist die als Baumaterial. Dieser wohlausgebrannte Schiefer hat nämlich die Eigenschaften von Puzzolanerde oder Trass. Er theilt dem damit bereiteten Mörtel hydraulische Eigen-

schaften [1]) mit, und giebt selbst mit gewöhnlichem Kalk und noch vielmehr mit Cement ganz vortreffliche Luftziegel u. s. w. Aus diesen Gründen kann immerhin der Werth der Abbrände gegen die Kosten der Abfuhr derselben ausgeglichen werden. Die Ausbeute an brennbarem Schiefer aus einem Württemberger Morgen Schieferfeld beträgt mehr als $^1/_2$ Million Centner; die Gewinnungskosten $1^1/_2$ bis 2 Kreuzer pr. Centner. Nach diesen Daten lässt sich berechnen, wie gross die Beifuhrkosten des Schiefers sein dürfen, wenn die Anwendung desselben als Brennmaterial noch vortheilhaft sein soll. Ich habe mir die Einrichtung des Schiefergaserzeugers patentiren lassen, hauptsächlich um in der Lage zu sein, verfehlte Unternehmungen, die der noch neuen, so wichtigen Sache schaden könnten, zu verhindern, ich bin aber gerne erbötig, Industriellen, welche über die Schieferheizung nähere Auskunft wünschen, mit Rath und That an die Hand zu gehen."

F. A. Thum [2]) construirte einen Gas-Generator. Es ist bekanntlich schwer, in den gewöhnlichen Generatoren aus Brennstoffen geringerer Quantität ein für metallurgische Zwecke brauchbares Heizgas zu erzeugen; selbst bei Anwendung des Siemens'schen Regeneratoren-Systemes ist man auf gute Kohlen angewiesen. Der wesentliche Grund hierfür liegt erstens in dem jenen Brennstoffen chemisch und mechanisch beigemengten Wasser, welches in Dampfform mit in das Gas übergeht und seinen Heizeffect herabdrückt, sowie zweitens in der Schwierigkeit der Entfernung ihres durchschnittlich hohen Aschengehaltes während des Verbrennungsprocesses. Der von dem Verf. construirte Ofen strebt eine Verbesserung nach beiden Richtungen hin an. Er hat zwei nebeneinander liegende Schächte, die abwechselnd mit Brennmaterial beschickt werden. Nach jedem Aufgeben wird eine zwischen beiden Schächten angebrachte Klappe umgeschlagen und dadurch die Gase des zuletzt chargirten Schachtes gezwungen, durch die Feuersäule des gegenüberliegenden hindurch zu gehen, ehe sie den Gasabzugskanal erreichen. Hierbei werden Wasser und Kohlensäure in Wasserstoff und Kohlenoxyd reducirt, und man erhält ein trocknes Gas von constant hohem Heizeffecte. Zur Entfernung der Asche und Schlacken dienen besondere Thüren in der Front beider Schächte, durch welche sich mit Leichtigkeit innerhalb weniger Minuten nöthigen Falls der ganze Inhalt derselben herausziehen lässt. Alex. Friedmann [3]) schlug eine Kohlenoxyd-Gasheizung für Schiffsdampfkessel vor. B. Todd [4]) (in Newcastle-on-Tyne) sucht die Verbrennungsgase zu verwerthen, indem er dieselben durch erhitzte Schichten von Koks oder Kohle leitet, wodurch die Kohlensäure der Gase zu brennbarem Kohlenoxyd reducirt wird. T. N. Palmer [5]) (in London) liess sich in England (für Errani und Anders in Lüttich) ein Patent auf die

1) Vergl. H. Frühling, Jahresbericht 1870 p. 352.

2) F. A. Thum, Berg- und hüttenm. Zeit. 1874 Nr. 33 p. 180; Dingl. Journ. CCXIII p. 121; Polyt. Centralbl. 1874 p. 706; Chem. Centralbl. 1874 p. 397.

3) Alex. Friedmann, Dingl. Journ. CCXIV p. 354.

4) B. Todd, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 p. 132.

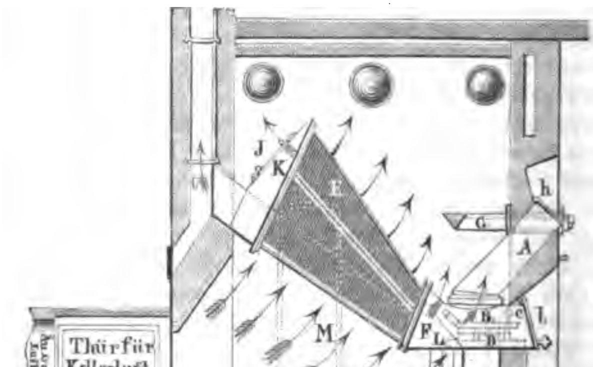
5) T. N. Palmer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1873 p. 685.

Entwickelung mechanischer Kraft ertheilen. Ein Gemenge von Luft und Dampf eines flüssigen Kohlenwasserstoffs wird in einem Cylinder mittelst des elektrischen Funkens zur Explosion gebracht. Die entstandenen Gase stossen die Kolbenstange vor sich her, während die in Bewegung gesetzte Maschine ihn wieder an seinen vorigen Platz bringt. Der Zufluss des Luft- und Dampf-Gemenges wird automatisch regulirt und steht in geeignetem Verhältnisse zur Periode der Explosion.

Oefen und Feuerungen.

Centralheizofen. Das Eisenwerk Kaiserslautern (in der Pfalz), welches durch die von ihm als Specialität betriebene Darstellung der Heiz- und Ventilationsapparate von Meidinger und Wolpert in weiten Kreisen bekannt ist, führt neuerdings (und zwar mit dem ausschliesslichen Rechte der Anfertigung) drei Systeme von Centralheizungen aus, von denen das eine von Meidinger, das zweite von Wolpert, das dritte endlich von O. Intze[1]) (Professor am Polytechnicum Aachen) herrührt. Der letztere ist in Fig. 85 in verticaler Ansicht, in Fig. 86 im Grundriss dargestellt. Als Bedingungen,

Fig. 85.

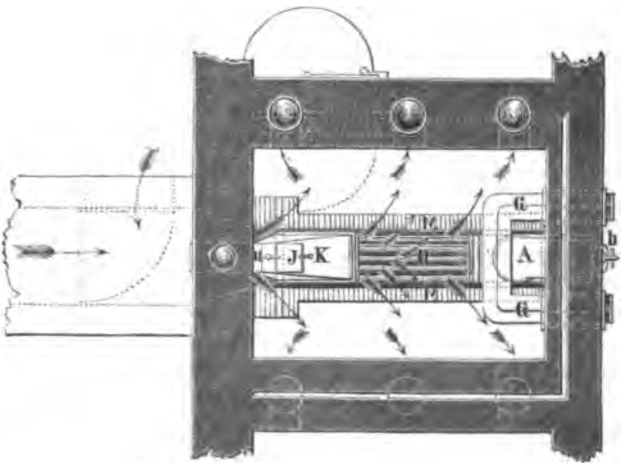


welche ihm nach mehrjähriger Anwendung und Beobachtung der verschiedensten Luftheizungssysteme für eine verbesserte Construction eines Centralheizofens vor Augen schwebten, bezeichnet der Verf. folgende: 1. Möglichst vollkommene regulirbare Verbrennung des Brennmaterials bei möglichst einfacher Bedienung und Zulässigkeit aller möglichen Brennmaterialien. 2. Vortheil-

1) O. Intze, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 293; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1068.

hafteste Ausnutzung der durch die Verbrennung erzeugten Wärme der Verbrennungsgase und Erzielung genügend feuchter Luft. 3. Vermeidung des sogenannten Verbrennens der Luft, hervorgerufen durch glühende Eisenflächen, an denen die Luft nicht mit genügender Geschwindigkeit vorbeistreicht. 4. Verhinderung ungünstiger Strömungen, so dass keine äussere Luft durch Windströmungen in einzelne Abzugskanäle getrieben werden kann, bevor sie den Heizapparat passirt hat. 5. Leichte Zugänglichkeit des ganzen Apparates, sowohl als auch besonders der einzelnen Theile, um kleine Undichtigkeit der Fugen nach Aufstellung des Apparates leicht ausbessern zu können. 6. Leichte Reinigung des Heizapparates von Russ, um durch eine dann häufiger von den Dienstboten auszuführende Reinigung die vortheilhafteste Wärmeabgabe, also möglichste Ersparung von Brennmaterial zu sichern. 7. Möglichst einfache Construction des ganzen Apparates aus nicht zu kleinen Theilen, damit jeder Schlosser ihn leicht und dichtschliessend aufstellen kann.

Fig. 86.



Den vorstehenden Bedingungen ist in dem Heizapparate auf folgende Weise zu entsprechen gesucht:

ad 1. Das Brennmaterial liegt in dem schräggestellten Füllschachte *A* und auf dem stellbaren Roste *B* und wird durch die dichtschliessend aufgeschliffene Klappe *h* eingebracht. Diese Klappe liegt in Brusthöhe, so dass man bequem, ohne aufzusteigen, das Material einfüllen und die Füllung revidiren kann. Der Rost kann in drei verschiedene Lagen gebracht werden, um die Grösse der von Kohlen bedeckten Rostfläche für periodische Veränderungen in der Heizung (sehr variable äussere Temperaturen, oder periodische erhebliche Vergrösserung oder Verkleinerung des im Hause zu heizenden Volumens der Wohnräume) veränderlich zu haben. Eine drehbare Klappe *C* kann den directen Luftstrom auf das Brennmaterial zeitweise ganz abstellen

oder mässigen. Zur Erzielung eines genügenden Zuges bei sehr feinem Brennmaterial und zur vollkommenen Verbrennung aller Brennmaterialien ist eine Strömung sich vorwärmender Luft unter dem Rost entlang in die Flamme hinein möglich gemacht; dieser Luftstrom ist durch ein dicht unter dem Roste liegendes Blech im Aschkasten *D* in seiner Intensität beschränkt. Der Aschenkasten *D* ist vorn offen, damit ein Schüren des Feuers durch den Rost hindurch möglich bleibt. Die Luftzuströmung für das Feuer wird durch eine, mittelst einer Schraube stellbare Klappe *l*, die im Ganzen geöffnet werden kann, regulirt. Dadurch, dass das Brennmaterial im Füllschachte vorgewärmt wird, sich bildende Gase nur durch die Flamme hindurch einen Ausweg finden können, und dann noch erhitzte Luft in die Flamme geführt wird, ist die möglichst vollkommene Verbrennung gesichert. Die Bedienung braucht täglich höchstens zwei bis drei Mal, 5 bis 10 Minuten hindurch, zu geschehen. Eine Entfernung sich etwa bildender Schlacken kann bei eingesteckter Rostgabel (dicht unter dem Füllschachte) mittelst eines Schüreisens, oder wenn die Schlacken im Roste fest sitzen sollten, durch Heranziehen des Rostes geschehen, ohne das Feuer ganz ausgehen zu lassen.

ad 2. Die Verbrennungsgase gehen durch den, aus geripptem Röhren bestehenden, mehrfach getheilten Heizapparat *E* und steigen von rechts nach links an, während die kalte Luft durch den Apparat und an demselben entlang von links nach rechts aufsteht. Auch an dem Feuerkasten *F* und dem Füllschachte *A* entlang muss die durch die Mauern *MM* angeleitete Luft schnell vorbeistreichen; die hier am stärksten erhitzte Luft sättigt sich genügend mit den Wasserdämpfen, die in der stellbaren und von aussen leicht zu füllenden und revidirbaren Verdampfrinne *G* erzeugt werden. Die Heizflächen sind links am grössten, um den daselbst bereits abgekühlten Verbrennungsgasen noch möglichst viel Wärme zu entziehen. Durch den untern Theil *u* des Kopfes *K* ziehen die Verbrennungsgase in den Schornstein.

ad 3. Durch die Construktion des Feuerkastens und des Rostes ist ein Glühendwerden einzelner Theile der äusseren Wandungen bei nicht zu aufmerksamer Heizung zu verhindern; ferner wird die Luft selbst in dem ungünstigsten Falle nicht leiden, da sie durch die seitlichen Mauern *MM* und durch die Hochstellung des Feuerkastens gezwungen wird, an allen besonders heissen Flächen mit grosser Geschwindigkeit vorbeizustreichen.

ad 4. Da alle Luft durch enge Spalten des Heizapparates und dicht an den äusseren Flächen desselben vorbeistreichen muss, so ist das Eindringen kalter Luftströmungen in einzelne Heizkanäle unmöglich gemacht. Durch die Art der Wärmeabgabe wird eine verhältnissmässig kleine Heizfläche, also eine relativ leichte Construction zulässig.

ad 5. Der Apparat ist oben und unten und an allen inneren Theilen leicht zugänglich und nimmt ausserdem wenig Raum ein. Eine nicht zu kleine Heizkammer um den Apparat herum ist stets zu empfehlen, damit man durch das, daraus sich ergebende Wärmereservoir (theils das Quantum erhitzter Luft, theils die erwärmten Umfassungswände) weniger abhängig von kleinen Schwankungen in der Bedienung der Heizung wird.

ad 6. Die Reinigung des Apparates geschieht durch die Klappe *J* im Kopfe *K* des Heizofens, und wird der Russ in den vorgeschobenen Schnabel *L* des Aschenkastens hinuntergefegt und mit diesem abgezogen, so dass kein Russ in die Heizkammer kommt. Diese Reinigung ist in 10 Minuten bequem ausführbar.

ad 7. Der ganze Apparat besteht aus 16 grösseren Theilen, so dass jeder Schlosser dieselben leicht zusammen finden und aufstellen, und alle Fugen in einfacher Weise durch Verstreichen dichten kann. Rob. Kiderlen [1]) (in Dresden) construirte einen Regulireinsatz mit Ventilation für Kachelöfen. General Morin [2]) lieferte eine ausführliche Beschreibung von Galton's ventilirendem Zimmerofen.

Heilmann [3]) construirte eine Kesselfeuerung. Aus einer gegebenen Menge von Brennmaterial die grösstmöglichste Wärmemenge zu entwickeln, ist ein Problem, welches gleichmässig sowohl die Hauswirthschaft, als auch die Grossindustrie beschäftigt. Die Praktiker sind, trotzdem viele Apparate zur Erreichung dieses Zweckes construirt wurden, einmüthig der Ansicht, dass das beste Mittel, die beste Ausnutzung des Brennmaterials zu erlangen, die Anstellung eines intelligenten Heizers sei. Aber selbst der geschickteste Heizer kann es nicht verhindern, dass beim Aufschütten neuen Brennmaterials und beim Schüren der auf dem Roste befindlichen Massen eine grosse Menge Rauch entsteht und ein grosser Theil unverbrannter Gase durch den Schornstein entweiche. Es ergiebt sich hieraus, dass selbst in den sogenannten Rauchverbrennungsapparaten während eines grossen Theiles der Zeit, während welcher geheizt wird, sich mehr brennbare Gase entwickeln, als die Feuerung consumiren kann. Diese Unzuträglichkeiten und diese Wärmeverluste zu vermeiden, ist vom Verf. eine Kesselfeuerung construirt worden, welche in unserer Quelle ausführlich beschrieben und abgebildet ist. Wenn auch auf den ersten Anblick diese Feuerung von anderen sich wenig zu unterscheiden scheint, so sind doch bei ihr zwei wesentliche Unzuträglichkeiten vermieden. Bei dem grössten Theil der bisher construirten Feuerungen tritt die frische Luft durch den Rost, d. h. durch die heissesten Brennmaterialschichten in die Feuerung ein, um durch die kältesten Schichten auszutreten. Dabei treibt diese Luft durch die Zwischenräume der letzten, einer trockenen Destillation unterliegenden Brennstoffschichten, den Rauch und die nicht verbrannten Gase hindurch. Das umgekehrte findet in den Feuerungen mit umgekehrter Flamme statt, aber auf Kosten des Rostes, der schnell zerstört wird. Da hierbei auch noch der Kessel nicht der directen Einwirkung der Flamme und der strahlenden Wärme der Feuerung in der Richtung des Feuerzuges ausgesetzt werden kann, so entsteht hier ein grosser Wärmeverlust. Es ist daher diese Feuerungsmethode keineswegs rationeller als die erste.

---

1) Rob. Kiderlen, Deutsche Industriezeit. 1875 p. 483.

2) Morin, Bullet. de la soc. d'encouragement 1874 Janvier p. 40; Dingl. Journ. CCXI p. 178.

3) Heilmann, Revue industrielle 1874 Oct. p. 367; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1525.

Diese beiden Uebelstände hat Heilmann bei seiner Feuerung dadurch vermieden, dass er den Rauch und die nicht verbrannten Gase durch einen horizontalen Zug einem vertical aufsteigenden Strome brennender Gase zuführt. Deshalb ist der Heizraum in zwei verschiedene, aber unter einander verbundene Räume getheilt. Die Einrichtung ist jedoch der Art, dass der Zusammenhang der Brennmaterialmasse nicht gestört wird. Der eine Raum empfängt die Kohlen, der andere erhält die Kokes, in welche die Kohlen in dem ersten verwandelt wurden. Jeder der beiden Räume hat seinen besonderen Zug bis an die Stelle, wo beide zusammenstossen. Dann haben beide Heizräume einen gemeinschaftlichen Zug. Der Nutzen dieser Theilung ist leicht einzusehen.

Richard Korschelt[1]) bringt einen Bericht über die Feuerungsanlagen auf der Ausstellung in Manchester von 1874, aus welchem wir folgenden Auszug geben.

a) Einfeuern. Mechanische Einfeuer-Vorrichtung von John Young, London, 4, Wimpole St. Die Kohlen werden in einen an der Mündung der Feuerung angebrachten trichterförmigen Kasten geschüttet, passiren zwei Walzen, welche sie zu gleichmässiger Grösse reduciren, und werden dann durch einen rotirenden Vertheilungsapparat, der auch als Ventilator benutzt werden kann, in dünnen, gleichmässigen Lagen über das Feuer geworfen. Selbsteinfeuerer von Hauworth & Horsfalls in Todmorden. Die Kohlen werden in einen Kasten geschüttet und fallen auf einen sich in Zwischenräumen hin- und herbewegenden Rost; ein Abstreicheisen schiebt die Kohlen auf einen zweiten, ebenfalls zeitweise hin- und herbewegten Rost, welcher niedriger als der erste ist; hier werden sie angebrannt und dann nach der Hauptfeuerung vorgeschoben. Diese fällt nach der Brücke zu etwas ab. In bestimmten Zwischenräumen treten auf der ganzen Länge des Rostes dünne, ca. 2 Millim. starke Eisenklingen bis zu ca. 50 Millim. über den Rost hervor, um die Schlacken aufzubrechen und das Feuer klar zu halten; ausserdem schieben dieselben die Kohlen jedes Mal einige Zoll weiter nach hinten. Der Rost besteht aus oben flachen, unten halbrunden Wasserröhren, die nach hinten zu geneigt sind; an dem hintern Ende sind sie — die Einrichtung ist für Kessel mit innerer Feuerung bestimmt — mit dem Boden des Feuerrohres verbunden, während sie vorn mit der Stirn des Kessels etwas unterhalb der Wasseroberfläche in Verbindung stehen, so dass fortwährend Wasser durch sie circulirt. Man sollte erwarten, dass die Röhren im Lauf der Zeit durch den Niederschlag des Wassers verstopft werden, doch es wurde gesagt, vierjährige Praxis habe bewiesen, dass dies nicht der Fall sei. In Folge der niedrigern Temperatur der Röhren setzen sich Schlacken weniger leicht an und können, falls sie es thun, mit Leichtigkeit entfernt werden. Der Apparat wird von E. Butterworth in Rochdale, Waterstreet, zu 70 Pfd. St. für Kessel mit einem Feuerrohr und zu 120 Pfd. St. für solche mit zwei Feuerrohren geliefert. Bolzano, Tedesco & Co.

1) Rich. Korschelt, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 173, 193.

in Prag stellten Bolzano's Klarkohlenrost aus, der früher[1]) beschrieben wurde und wohl als bekannt vorausgesetzt werden darf. Frisbie, sowie Wm. Young huldigen dem Princip, das Feuer von unten nachzufüllen, anstatt die Kohlen aufzuschütten. Die einfachere von beiden Erfindungen ist die von Wm. Young Brothers (London E. C., 33 und 34 Queen Street, Cannon Street), welche an einer vierpferdigen Locomobile von Marshall, Sons & Co. angebracht war. Der Rost ist unter einem Winkel von 38° nach oben geneigt; durch einen spiralförmigen Schieber, welcher in einem besondern Behälter unmittelbar vor dem Rost liegt und durch Hand oder Maschine um seine Achse gedreht werden kann, werden die Kohlen an den Fuss des schrägen Rostes geschoben; die brennenden Kohlen, welche diesen Platz einnahmen, werden den Rost hinaufgeschoben und fallen dann wieder auf die oben eingeschobenen Kohlen zurück, wobei die Asche durch den Rost abfällt. Die schraubenförmigen Blätter sind mit Durchbrechungen versehen, durch welche die Luft zu dem Feuer tritt; es sind im Ganzen zwei solcher Blätter an einer und derselben Achse angeordnet, die auf der einen Seite rechtsgängig, auf der andern linksgängig sind und sehr starke Steigung haben. Die Gase werden vollständig consumirt und es entsteht wenig oder gar kein Rauch. Bei Frisbie's Patent-Feuerer schiebt ein Kolben die Kohlen durch eine in der Mitte des runden Rostes angebrachte Oeffnung direct unter das brennende Feuer. Der niedrige Cylinder, in dem sich der Kolben befindet, wird dann durch eine Hebelverbindung wieder nach vorn bewegt, um frisch gefüllt zu werden, während eine sich gleichzeitig vorschiebende Platte die Oeffnung im Rost verschliesst. Die Vorrichtung ist sinnreich erdacht, aber wohl zu complicirt, um sich in der Praxis zu bewähren.

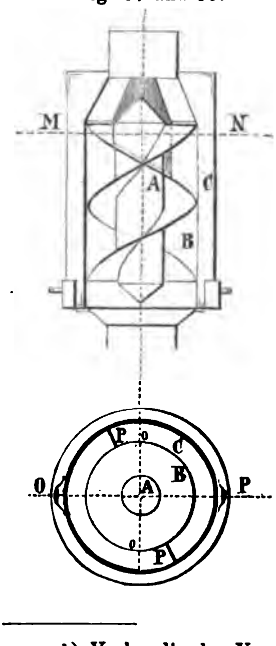
β) Regulirung des Luftzuges. Durch Einfachheit zeichnet sich u. A. Cuthell's selbstthätige Rauchklappe aus, die von Edm. Sharpe, Phönix Foundry, Lancaster, ausgeführt wird. Die Klappe steht senkrecht und ihre Spindel ist am obern Ende durch einen Kurbelarm und eine horizontale Zugstange mit dem verticalen Arme eines Winkelhebels verbunden, dessen horizontaler Arm ein Gegengewicht trägt. So lange dieser horizontale Arm nicht gehoben wird, bleibt die Klappe offen. An die Unterseite des Armes in der Nähe des Drehpunktes legt sich aber nun das Ende einer kurzen verticalen Stange an, die an einer elastischen, mit dem Rande in einem Gehäuse eingeklemmten Scheibe sitzt. Die Unterseite dieser Scheibe steht durch eine kurze Rohrleitung mit einem verticalen, auf dem Kessel sitzenden Ventilgehäuse in Verbindung. Dieses Ventil ist dem Kesseldruck entsprechend direct belastet; wird es durch den Dampfdruck gehoben, so tritt der Dampf unter die elastische Scheibe, drückt deren Mitte empor, hebt den Hebel und schliesst dadurch die Klappe mehr oder weniger. Schliesst sich das Ventil bei sinkendem Dampfdruck wieder, so tritt der Dampf aus der erwähnten Rohrleitung durch ein Seitenrohr am Ventilständer, das durch das (Doppelsitz-) Ventil gleichzeitig geöffnet wird, aus, das Gegengewicht zieht den Hebel

1) Jahresbericht 1871 p. 928. (Ein verbesserter Bolzano-Rost ist beschrieben Dingl. Journ. CCXIII p. 466.)

wieder nieder und die Klappe öffnet sich wieder. Auf ähnlichem Princip beruht der in den Details der Hebelverbindung abweichende Klappenregulator (mit horizontaler Klappenachse) von Th. Irving in London, 17 Gracechurch Street, der bereits an 2000 Kesseln in Anwendung sein soll. Die Ausführung desselben ist eine sehr sorgfältige mit besonderer Rücksicht auf thunlichste Verminderung der Reibung (alle Hebel drehen sich um stählerne Schneiden, die Klappenachse dreht sich auf einer scharfen Kante), so dass schon bei einer Aenderung des Dampfdruckes um 1 Pfd. die Klappe sich dreht. — Der Apparat von J. & W. Weems in Johnstone bei Glasgow ist dem Cuthell'schen im Princip ebenfalls ganz ähnlich, nur wirkt der Dampf nicht direct auf die elastische Platte, sondern drückt eine Wassersäule auf dieselbe, zu welchem Zwecke in die Rohrleitung vom Kessel nach dem Plattengehäuse ein Uförmig gebogenes Rohr eingeschaltet ist. Der recht compendiös ausgeführte Apparat kostet einschliesslich der Drehklappe 12 Pfd. St.

Nach Anlegung einer für den eigenen Bedarf erforderlichen Eisengiesserei in einem bebauten Stadttheile sahen die Fabrikanten Siemens und Halske (in Berlin) sich veranlasst, Vorkehrungen gegen das Austreten glühender Kohlentheilchen aus dem Schornsteine des Kupolofens zu treffen. Nach Angabe von W. Siemens[1]) wurde der durch Fig. 87 und 88 dargestellte Schornsteinaufsatz (Funkenfänger) zur Anwendung gebracht, und dadurch dem Uebelstande mit vollem Erfolge gesteuert. Das Mittel, die Funken aufzufangen, besteht darin, dass zunächst dem aufwärts ziehenden Strome der Verbrennungsprodukte ein gekrümmter Weg vorgeschrieben wird. Hierdurch werden die Kohlenstückchen veranlasst, der Fliehkraft folgend, sich nach dem äusseren Umfange des Rauchkanales hin zu drängen. Indem aber in der äusseren Kanalwand an geeigneter Stelle Oeffnungen angebracht sind, welche in einen dem Schornsteinzuge nicht ausgesetzten Raum münden, fallen die Kohlenstückchen in diesen Raum nieder, während die von denselben befreiten Gase durch das obere Ende des Zugrohres in das Freie treten. Die Vorrichtung ist aus starkem Eisenblech hergestellt. Sie besteht zunächst aus einer doppelten Spirale, welche um einen unten wie oben kegelförmig geschlossenen Cylinder A herum gewunden und aussen durch einen Blechmantel B geschlossen ist. Die Spirale bildet bei dieser Anordnung zwei schraubenförmige Kanäle. Jeder derselben hat oben

Fig. 87 und 88.



1) Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen 1873 p. 181; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1874 p. 311; Polyt. Centralbl. 1874 p. 830.

in seiner Aussenwand eine in den cylindrischen Kasten *C* mündende Oeffnung *o*, durch welche die Kohlenstückchen austreten. Damit die Wirkung völlig gesichert sei, ist das gemeinschaftliche Zugrohr, in welches die beiden Schraubengänge münden, und in welches sich auch die Oeffnungen *o* erstrecken, noch kegelförmig zusammengezogen. Zwei in dem Sammelraume von oben bis unten gehende Wände *p*, *p* verhindern das Umherwirbeln der aufgefangenen Funken. Der Blechmantel hat unten Reinigungsluken, welche durch einen drehbaren Ring geöffnet und geschlossen werden können. An dem ausgeführten Funkenfänger geht die Ansammlung der Kohlenstückchen sehr reichlich vor sich, so dass alle 2 bis 3 Tage eine Entleerung des Sammelraumes erforderlich ist.

P. Charpentier[1]) bezweckt eine Ersparniss an Brennmaterial bei allen Feuerungen, durch die Umwandlung der Brennstoffe in die Form von Gasen und durch Verbrennung derselben unter einem constanten Volumen. Diese Arbeit zerfällt in drei Abtheilungen. In der ersten giebt Verf. eine Kritik der jetzt üblichen Verbrennungsmethoden, aus welcher sich in Anbetracht der dabei stattfindenden Wärmeverluste ergiebt, dass die möglichste Erzielung an Wärme nur erreicht werden kann durch die Umwandlung der Brennmaterialien in Gase mittelst des Einströmens von Luft und Wasserdampf in einen geeigneten Gaserzeugungsapparat. Das Brennen der Gase wurde aber bisher nicht richtig ausgeführt. Um eine vollständige Verbrennung zu erreichen, hatte man bisher nicht zweckmässige Verbrennungsapparate angewendet, und ausserdem beging man den grossen Fehler, die gasförmigen Verbrennungsprodukte sich freiwillig ausdehnen zu lassen. — In der zweiten Abtheilung sucht Verf. zu beweisen, dass jede beliebige Feuerung, wenn sie ökonomisch sein soll, erfordert, dass die Verbrennungsprodukte unter einem constanten Volum gehalten werden. Er giebt die Mittel an, mittelst deren er eine vollständige Verbrennung unter constantem Volumen zu erzielen gedenkt. Dieser zweite Theil, beinahe nur theoretischer Natur, entwickelt neue Ansichten in der Wärmetheorie, welche in Form von Gesetzen zusammengefasst sind. — In dem dritten Theile wiederholt Verf. die früher angegebenen Bedingungen unter Anwendung auf einen allgemeinen Fall. Alphons Petzholdt[2]) giebt in seiner Schrift „Die Erzeugung der Eisen- und Stahlschienen" bemerkenswerthe Notizen über die Kohlenverschwendung in England. T. H. Cotton[3]) (in Huddersfield) schlägt (nach einem englischen Patente) vor, als Heizmaterial ein in Strahlen in den Feuerraum geleitetes Gemisch von Theeröl und Wasserdampf anzuwenden. H. Schallehn[4]) construirte einen Rauch-

1) P. Charpentier, Dingl. Journ. CCXI p. 445; CCXII p. 317; Chem. Centralbl. 1874 p. 283.

2) Alphons Petzholdt, Die Erzeugung der Eisen- und Stahlschienen. Braunschweig 1874 p. 80.

3) T. H. Cotton, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1847 p. 1032.

4) H. Schallehn, Dingl. Journ. CCXII p. 282; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1202.

verzehrungsapparat für Locomotiven; Radisson[1]) einen vertikalen Rost.

George's rauchverzehrender Apparat, bereits im Jahre 1859[2]) ausführlich beschrieben, ist abermals[3]) geschildert worden, ohne dass etwas neues beigefügt worden wäre. Bei Vuitton's rauchverzehrender Feuerung[4]) wird das Feuer von unten her mit Brennstoff gespeist. Zeh[5]) construirte einen beweglichen Rost.

Benutzung der Sonnenwärme zum Betriebe von Maschinen[6]). Betriebsmaschinen, die direct durch die Sonnenwärme betrieben werden, hat man wiederholt zu construiren gesucht, so z. B. der französische Physiker Mouchot, dessen Dampfmaschine aus einem aussen geschwärzten, mit Wasser gefüllten Kupferkessel bestand, welcher durch einen grossen Brennspiegel eigenthümlicher Construction erwärmt wurde. Ein gläserner Mantel um die Kessel, obwohl er die Einnahme der Wärme gar nicht vermindert, hindert gleichwohl die Ausstrahlung derselben vermöge der Eigenschaften des Glases, nur die leuchtenden, nicht aber die dunklen Strahlen passiren zu lassen. Mouchot berechnet, dass es leicht sein würde, mit einer solchen Maschine mehrere Pferdestärken zu leisten, während die Unterhaltung ausser der Bedienung nichts koste. G. A. Bergh[7]) (in Drontheim) nimmt nun dieses Problem von Neuem auf. Derselbe verwirft die Anwendung des Wassers zur Dampferzeugung in derartigen Maschinen, weil der hohe Siedepunkt desselben schon in unseren Dampfmaschinen einen bedeutenden Wärmeverlust zur Folge habe. Statt desselben müsse im Kessel der Sonnenmaschine eine bei geringerer Temperaturerhöhung siedende Flüssigkeit, wie z. B. Methyläther, Methylchlorid, schweflige Säure etc., zur Verdunstung kommen. Letztere würde in Schwefelkiesgegenden zu einem sehr geringen Preise in grosser Menge herstellbar sein und könnte in vernieteten Metallkesseln im flüssigen Zustande versendet werden. Um mit dieser Flüssigkeit durch Sonnenschein in zweckmässig construirten Kesseln eine Dampfspannung von 3 Atmosphären und darüber zu erlangen, bedarf es keiner Brennspiegel und ähnlicher Vorrichtungen, die selbst einer Maschinerei bedürfen, um dem Gange der Sonne zu folgen. Natürlich würde die schweflige Säure nach ausgeübter Leistung immer wieder verdichtet und dem Sonnenkessel von Neuem zugeführt werden. Bergh glaubt, dass eine solche Maschine auch in unseren Breiten mit Vortheil arbeiten könnte, wenn man sie mit einer

---

1) Radisson, Revue industrielle 1874 Août p. 282; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1203.

2) Jahresbericht 1854 p. 963.

3) George, Armengaud, Publicat. industr. (2) I p. 456; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1070.

4) Vuitton, Portefeuille écon. des march. 1874 Juin p. 59; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1065.

5) Zeh, Hess. Gewerbebl. 1874 p. 227; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1067.

6) Ueber die Verwendung der Sonnenwärme zu Heizungszwecken vergl. Jahresbericht 1864 p. 729; 1866 p. 730; 1868 p. 818.

7) G. A. Bergh, Poggend. Annal. 1874 p. 329; Allgem. deutsche polyt. Zeit. 1874 p. 228; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1173.

Heizvorrichtung verbände, um sie auch bei bewölktem Himmel in Thätigkeit zu erhalten. Sie würde im Winter mit nicht geringerem Vortheile arbeiten, da alsdann die Condensation des Gases durch Eisvorrath erleichtert wird, wodurch die in dieser Jahreszeit geringere Kraft der Sonnenstrahlen reichlich aufgewogen werden dürfte.

Pyrometrie.

Die *British Association* hat vor einiger Zeit eine Commission der Prüfung des Siemens'schen Pyrometers[1]) beauftragt, welche ihr Augenmerk vorzugsweise darauf gerichtet hat, zu ermitteln, ob und welche Veränderungen der Widerstand der Platinspirale bei starker, dauernder und wiederholter Erhitzung erleidet. Die im Laboratorium des *University-College*[2]) mit den für genaue Widerstandsbestimmungen erforderliche Vorsichtsmaassregeln vorgenommenen und gehörig reducirten Messungen haben für eines von den vier untersuchten Instrumenten (Produktionsnummer 445) eine fast absolute Unveränderlichkeit ergeben, nämlich nach vielfach wiederholter Erhitzung eine Aenderung des ursprünglich 10 Siemens-Einheiten betragenden Widerstandes um 0,046, also 0,46 Proc. seiner Grösse. Diese Aenderung würde einen Temperaturfehler von 1,5° C. veranlassen, der bei allen Pyrometermessungen völlig vernachlässigt werden kann. Die anderen drei Instrumente (der Produktionsnummer nach erheblich frühern Ursprungs, 404, 411, 414) haben allerdings erheblich grössere Veränderungen erlitten, nämlich um beziehendlich 8,32, 16,08 und 11,69 Proc. ihres Widerstandes, welche bei gewöhnlicher Temperatur einen Temperaturfehler von bez. 30, 58 und 43° C., in hoher Temperatur einen noch grössern veranlassen würden, und es würde also bei diesen Instrumenten selbst für Zwecke der Praxis nicht zulässig sein, sie ohne zeitweilige Controle längere Zeit hindurch zu benutzen, — es ist aber zu hoffen, dass es gelingen wird, allen Exemplaren die guten Eigenschaften der Nr. 445 zu ertheilen. Der Commissionsbericht lässt noch unentschieden, worin das verschiedene Verhalten der einzelnen Exemplare beruht, ob in einer verschiedenen Qualität des verwendeten Platin (thatsächlich benutzt Siemens seit einiger Zeit eine etwas andere Platinsorte als früher und es gehört wahrscheinlich Nr. 445 zu den aus dem neuern Platin hergestellten Exemplaren) oder ob in einer Lockerung der angelötheten Verbindungsstellen oder endlich in einer chemischen Wirkung der reducirenden Ofengase im Vereine mit der Kieselsäure des Porcellancylinders, auf den der Platindraht aufgewunden ist.

Zündrequisiten.

Ueber die statistischen Verhältnisse der Zündholzindustrie in Frankreich, Schweden-Norwegen und Oester-

---

1) Jahresbericht 1870 p. 809, 1810; 1872 p. 922; 1873 p. 973.
2) Chemic. News 1874 XXXVI Nr. 629 p. 173; Polyt. Centralbl. 1874 p. 1366; Deutsche Industriezeit. 1874 p. 434.

reich entnehmen wir den Wiener Ausstellungsberichten, namentlich den von A. von Schrötter[1]) über die Anwendung des Phosphors erstatteten folgende Thatsachen:

a) Frankreich war durch die *Compagnie générale des allumettes chimiques* vertreten, welche sich im Monat October 1872 constituirt und das Monopol für die Erzeugung von Zündhölzchen in ganz Frankreich rechtlich erworben hat, wofür sie eine fixe Steuer von 16,000,000 Frcs. an die Regierung zahlt, so lange der Verbrauch in Frankreich 40 Milliarden nicht übersteigt; über diesen Verbrauch hinaus ist eine Progressivabgabe von 0,06 vom Hundert Zündhölzchen festgesetzt. In Folge dieser Sachlage repräsentirt jetzt diese Gesellschaft allein in Frankreich die Zündhölzchenindustrie. Die früheren Fabrikanten haben, im Hinblick der Expropriation, die sie täglich zu gewärtigen haben, nicht ausgestellt.

Die Wichtigkeit dieses Industriezweiges für Frankreich geht aus folgenden Daten hervor. Die Anzahl der grösseren und kleineren Fabriken in Frankreich beläuft sich auf nicht weniger als 833. Der Verbrauch im Innern beträgt im Durchschnitte 5 Zündhölzchen täglich für jeden Einwohner, was im Jahre beiläufig 70 Milliarden ausmacht. Die Gesellschaft muss also den enormen täglichen Bedarf von 180 Millionen decken, ohne hierzu die 833 alten Fabriken in Thätigkeit erhalten zu können. Sie hat sich daher entschlossen, diese Produktion in 12 Fabriken zu concentriren, welche je nach Bedarf der Erzeugung und der Leichtigkeit der Beschaffung des nöthigen Materials im Lande vertheilt werden sollen. Die Gesellschaft ist der Ansicht, dass es ihr möglich sein werde, in jeder dieser Fabriken alle jene industriellen und sanitären Verbesserungen einzuführen, welche durch die Wissenschaft als nothwendig bezeichnet werden. Von den täglich erforderlichen 180 Mill. Zündhölzchen sind zu rechnen 150 Mill. aus Holz und 30 Mill. aus Wachs. Die ersteren erfordern im Jahr 45,000 Kubikmeter Holz (Eiche, Pappel, Zitterespe, Tanne, Birke), 1200 bis 1500 Tonnen Schwefel in Stangen und 300 Tonnen Phosphor (1 Tonne = 1000 Kilogrm.). Die 30 Mill. Zündhölzchen aus Wachs repräsentiren einen jährlichen Verbrauch von

300,000 Kilogrm. gesponnener Baumwolle,
300,000 Kilogrm. Stearin,
60 Tonnen Phosphor.

Hierzu wäre noch der Verbrauch der übrigen Stoffe, wie Mennige, Gummi etc., zu rechnen, über welche jedoch der angeführte Bericht keine Angaben enthält. Mit der Erzeugung der 180 Mill. Zündhölzchen sind in Frankreich über 6000 Arbeiter, sowohl Männer als Weiber beschäftigt. Die verschiedenartigen, mehr oder weniger zierlichen Schachteln aus Pappe erzeugt die Gesellschaft selbst; sie bedarf davon täglich 3 Millionen, welche einen jährlichen Verbrauch von wenigstens 2500 Tonnen Pappe von verschiedener Qualität erfordern. Ueber die Anzahl der Arbeiter für die Erzeugung dieser

1) Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873; Braunschweig 1874 Bd. IV. 1. Abtheil. p. 258—263.

Schächtelchen enthält der Bericht keine Angaben, man kann jedoch nach sonst bekannten Daten annehmen, dass hierzu 12,000 Arbeiter beiderlei Geschlechts ausreichen, wozu noch das für die Verpackung, zur Versendung nothwendige Personal zu rechnen ist, das wohl mindestens die Zahl von 200 Personen erreichen dürfte.

Die obigen Zahlen beziehen sich nur auf den Verbrauch in Frankreich, aber es besteht noch daneben ein bedeutender überseeischer Export aus den französischen Fabriken und selbst eine Ausfuhr in die Länder Europas[1]). Die französischen Marken (Roche, Caussemille, Meiffreu) sind gesucht in La Plata, Buenos Ayres, Japan, Guatemale, Peru etc. Der Export beziffert sich beim Austritt mit 15 Mill. Frcs. jährlich; er bezieht sich ausschliesslich auf Wachszündhölzchen und auf runde Zündhölzchen von Holz. Die Verkehrsziffer der *Société générale* ist also die folgende:

Einheimischer Verbrauch . . .	65,000,000 Frcs.
Export	15,000,000 „
	80,000,000 Frcs.

und sie vertheilt sich wie folgt:

Verbrauchssteuer	35,000,000 Frcs.
Exportsteuer	1,800,000 „
Nachlass für die Verschleisser . .	13,000,000 „
Erzeugungskosten und Gewinn .	30,200,000 „
	80,000,000 Frcs.

Schliesslich ist noch anzuführen, dass Coignet père et fils innerhalb der Vitrine der *Compagnie générale* Zündhölzchen mit amorphem Phosphor in der Reibfläche ausgestellt hatten.

β) In wenigen Ländern hat die Fabrikation von Zündhölzchen ähnliche Dimensionen angenommen und ist noch fortwährend in ähnlicher Weiterentwickelung begriffen wie in Schweden. Die schwedischen Zündhölzchen sind in allen civilisirten Ländern gekannt und so geschätzt, dass man es sogar nicht verschmäht, nachgeahmte Fabrikate als schwedische auszugeben. Die Ausfuhr, welche im Jahre 1865 nur 1,114,677 Kilogrm. und 1870 2,896,398 Kilogrm. betrug, stieg 1871 auf 4,281,395 Kilogrm. und 1872 auf 6,059,601 Kilogrm. Die zu den Zündhölzchen erforderlichen Chemikalien werden aus England eingeführt. Die Fabrik in Jönköping allein erzeugt jährlich Zündhölzchen im Werthe von 1½ Mill. Rikedaler (à 1 Rmk. 14 Pf. deutsch. Währ. oder 57,5 Kr. österr. Währ.) und der Produktionswerth der übrigen jetzt thätigen 24 Fabriken steigt ungefähr bis zu demselben Betrage. Ausserdem bestehen noch einige Fabriken, welche nur mit der Erzeugung von Zündhölzchendraht (aus Eschenholz) beschäftigt sind.

Die grösste Fabrik befindet sich in Jönköping und ist Eigenthum einer Actiengesellschaft. Es scheint von Interesse, einige Details über den Um-

1) Bei der entschieden untergeordneten Qualität der französischen Waare gegen die in Deutschland, Oesterreich, Schweden etc. erzeugte, dürfte der Absatz in die übrigen europäischen Länder wenigstens im Augenblick nur ein geringer sein.

fang dieses grossartigen Etablissements hier einzuflechten. Die Fabrik wurde im Jahre 1845 angelegt und wird mit vier Dampfmaschinen von zusammen 76 Pferdekräften betrieben. Im Jahre 1872 waren beschäftigt:

255 Männer,
849 Weiber,
105 Knaben, } unter 18 Jahren,
141 Mädchen }

also zusammen 1350 Personen.

Von den Arbeiterinnen waren 668 in ihren Häusern nur periodisch mit der Anfertigung von Schachteln beschäftigt. Die Produktion ist im steten Steigen begriffen und betrug im Jahre 1872: 128,039,754 Stück verschiedener Waaren, die einen Werth von 1,857,249 Riksdaler repräsentiren. Ungefähr $^4/_5$ der ganzen Produktion wird ausgeführt. Diese Gesellschaft hat eine eigene Schule, ein Lesecabinet, eine Badeanstalt für die Arbeiter eingerichtet und ist eben daran, Arbeiterwohnungen zu errichten. Sie beschäftigt allein eben so viele Arbeiter, als die 24 anderen Fabriken in Schweden zusammengenommen. Die Arbeit geschieht im Accord und wurden im Jahre 1872: 360,514 Rdr. an Arbeitslohn bezahlt. Ausser durch das colossale Etablissement von Jönköping war die schwedische Zündholzindustrie noch durch eine ganze Reihe grosser Fabriken vertreten, von denen die folgenden hier genannt zu werden verdienen: Gesellschaft der Zündhölzchenfabrik zu Lidköping (durch den Freiherrn C. G. Foek errichtet), J. F. Lindahl zu Kalmar, Actiengesellschaft der Zündhölzchenfabrik zu Motala, Actiengesellschaft der neuen Zündhölzchenfabrik in Stockholm, Actiengesellschaft der Zündhölzchenfabrik in Norrköping, Zündhölzchenfabrik zu Westerpik, Actiengesellschaft der Zündhölzchenfabrik zu Ystad, Actiengesellschaft der Zündhölzchenfabrik Vulcan zu Pidaholm, Actiengesellschaft der Zündhölzchenfabrik Stockholm, F. Körner u. Co. zu Göteborg und endlich E. Holmberg zu Södertelje.

Auch in dem Schwesterreiche Norwegen hat sich die Zündholzindustrie, obwohl viel weniger umfassend, eingebürgert und war auf der Wiener Ausstellung durch eine norwegische Firma, H. Jolsen in Enibak bei Christiania, vertreten.

γ) Zu den Ländern, in denen die Zündholzfabrikation am frühesten ihren Wohnsitz aufgeschlagen hat, und in denen sie sich seitdem zu besonderer Blüthe entfaltet hat, gehört Oesterreich-Ungarn. Die Produktion dieses Reiches bleibt hinter derjenigen Schwedens nur wenig zurück. Die Ausfuhr an Zündhölzchen, Wachszündern etc. betrug nämlich im Jahre

1870	93,369	Zollcentner	(46,684,5 Kilogrm.),
1871	87,370	„	(43,685 „),
1872	84,872	„	(42,436 „),

Die Einfuhr dagegen betrug im Jahre

1870	5285	Zollcentner	(2642,5 Kilogrm.),
1871	6807	„	(3403,5 „),
1872	6438	„	(3219 „).

Es bestehen daselbst gegenwärtig nahe an 43 grössere Fabriken nebst etwa 79 kleineren Betriebsstätten. In Oesterreich allein betrug der gesammte Werth der Produktion im Jahre 1870 bei 4,500,000 fl. österr. Währ. (9 Mill. Rmk.), wovon für 2,801,070 fl. (5,602,140 Rmk.) nach der Türkei, Kleinasien, Deutschland, Italien und Russland ausgeführt wurde. Dieser Industriezweig war in der Ausstellung nur durch 14 Firmen vertreten, von welchen 11 der cisleithanischen und 4 der transleithanischen Reichshälfte angehören und in folgender Zusammenstellung verzeichnet sind: Ludwig Achleitner, Bernhard Berg in Krakau, Franz Dydocky in Lemberg, Bernhard Fürth in Schüttenhofen, Goldenkron, Bergreichenstein (Böhmen), C. Gödel und Co. in Bärn (Mähren), Hermann und Gabriel in Wien, G. Kollmann in Stainz bei Gratz, Leitner und Grünwald in Pest, Karl Neubaur in Raab, A. M. Pollak in Wien, Prag, Budweis, Christianberg, Pinkafelder Actiengesellschaft, Adalbert Scheinost in Schüttenhofen (Böhmen), Springmann und Rödler in Komorn, Th. Weiss in Raab.

Einige der hier verzeichneten Firmen arbeiten in colossalem Maassstabe. Das grösste der österreichischen Zündwaarengeschäfte ist ohne Zweifel das von Bernhard Fürth. Die Fabriken und Betriebsstätten dieser Firma, welche sich um die Begründung und Entwickelung der Zündholzindustrie die allergrössten Verdienste erworben hat, befinden sich sämmtlich in Böhmen. Die erste Fabrik wurde von dem Vater der dermaligen Besitzer im Jahre 1839 in Schüttenhofen, die zweite im Jahre 1842 in Goldenkron auf der Fürstlich Schwarzenberg'schen Domäne Krumau errichtet, die dritte Fabrik, welche erst im Jahre 1872 gegründet wurde, befindet sich in Bergreichenstein. Ausserdem wurden kleinere Hülfswerkstätten eingerichtet und zwar: für Erzeugung von Holzdraht und Papparbeiten in Bergstadtl und Welhartitz; für Brettsägen in Scherlhof und Neuhurkenthal. Gegenwärtig beziehen zahlreiche in- und ausländische Fabriken Holzdraht, Schachteln und dergleichen aus dem Böhmerwald. In den genannten Fabriken sind 500 männliche und 700 weibliche Arbeiter in den Etablissements, 600 männliche nnd 1200 weibliche Arbeiter auswärts, also im Ganzen 3000 Personen, beschäftigt und es stehen drei Wasserräder mit zusammen 35 Pferdekräften zur Verfügung. Mit diesen Arbeitskräften werden jährlich 30,000 Ctr. Waaren im beiläufigen Werthe von 1,000,000 fl. erzeugt, von der 800,000 fl. auf den Export nach Russland, Levante, Ostasien und Amerika entfallen, welcher durch eigene Dépôts auf überseeischen Handelsplätzen unterhalten wird. An den im Jahre 1872 aus Oesterreich im Ganzen ausgeführten Zündwaaren participirt die Firma Fürth mit nicht weniger als dem dritten Theil.

Die seit dem Jahre 1835 bekannte Firma A. M. Pollak, welche sich ebenfalls um die Begründung und Entwickelung der Zündholzindustrie in Oesterreich in hohem Grade verdient gemacht hat, hat ihre Fabriken und Betriebsstätten in Wien, Prag, Budweis und Christianberg. Die Erzeugung von Phosphorhölzchen mit bunt lackirten Köpfen, welche sich durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit auszeichnen, wurde im Jahre 1847 eingeführt. Sie werden gegenwärtig in beträchtlicher Menge nach Russland,

dem Orient, nach Indien, China, Japan und Aegypten versendet. Diese Firma wurde bereits auf der Weltausstellung in London (1851) mit der grossen Preismedaille ausgezeichnet und besteht in Folge der vorzüglichen Qualität ihrer Artikel die Concurrenz, obwohl ihre Waare um 8 bis 10 Proc. höher im Preise steht als die der übrigen Fabriken. Das Geschäft ist noch immer in raschem Aufschwung begriffen, wie der Umstand zeigt, dass eben eine neue Fabrik in Böhmen und eine zweite in Galizien errichtet wird.

Unter den minder umfangreichen Geschäften verdienen noch Ludwig Achleitner und Adalbert Scheinost in Schüttenhofen (Böhmen) genannt zu werden, der Erstere schon 1861 in London und 1867 in Paris prämiirt wegen seiner sogenannten Schnellzünder — die Hölzchen oder Späne entzünden sich schon beim raschen Herausziehen aus dem Etui, daher der Name —, Letzterer wegen der mannichfachen und geschmackvollen Formen, welche er seinen Zündwaaren zu geben gewusst hat. Beiläufig mag hier auch noch erwähnt werden, dass der letztgenannte Aussteller auf seine Versuche zur Wiedergewinnung des Phosphors aus den Zündhölzchen, die als Ausschuss abfallen, aufmerksam gemacht hat. Der wiedergewonnene Phosphor beträgt ungefähr 1 Proc. des verwendeten. Früher wurde der Ausschuss durch Verbrennen unschädlich gemacht. Dieser Ausschuss, welcher z. B. bei B. Fürth wegen der Grösse der Produktion täglich ein Quantum von nicht weniger als 3 bis 4 Kisten mit Zündhölzchen betragen soll, wird durch das Zusammenfliessen der Zündmasse an den Köpfchen nach dem Tunken, wo sie leicht an einander kleben, bedingt. Durch Trennung der Zündmasse von den Köpfen der Hölzchen mittelst kalten Wassers und nachheriges Auskochen mit Wasser hat Scheinost in einem halben Jahre 46 Wiener Pfund Phosphor durch Regeneration wiedergewonnen.

Noch verdient schliesslich besonders hervorgehoben zu werden, dass die österreichischen Zündwaarenfabrikanten in ihren Berichten fast durchgehends betonen, wie sehr sowohl für eine gute Ventilation in den Werkstätten gesorgt, als auch auf die Reinlichkeit der Arbeiter gesehen wird. Um hauptsächlich auf letztere hinzuwirken, sind in mehreren Fabriken, wie z. B. in denen von A. M. Pollak, eigene Waschzimmer und Speisesäle eingerichtet, welche den Arbeitern nach gründlicher Reinigung der Hände und des Mundes gestatten, ihre Mahlzeit in einer reinen Atmosphäre zu sich zu nehmen. Auch ist durch Anstellung von Fabrikärzten und Errichtung von Krankenkassen in den meisten Fabriken für das Wohl der Arbeiter bestens gesorgt.

Das von Voisin u. Dronnier [1]) ersonnene elektrische Feuerzeug ist eine besonders für den Nachtgebrauch bequeme Petroleumlampe, die sich in Folge Fingerdrucks sofort entzündet. Ein dünner Platindraht erwärmt sich bekanntlich, wenn ein elektrischer Strom durch ihn fliesst, um so mehr, je stärker der letzere, und je dünner er selbst ist. Doch schon lange, bevor ein solcher Draht in sichtbares Glühen geräth, erlangt er das Vermögen, einen darauf geleiteten Gasstrom ebenso zu entzünden, wie der Platinschwamm

---

1) Voisin u. Dronnier, Deutsche Industriezeit. 1874 p. 418; 1875 p. 4; Polyt. Centralbl. 1875 p. 66.

in den bekannten Döbereiner'schen Zündmaschinen das Wasserstoffgas in Brand setzt. Voisin und Dronnier benutzten nun die Beobachtung, dass der von Elektricität durchströmte dünne Platindraht auch den Dunst des Petroleumäthers entzündet. Ihr darauf begründetes katalytisches Leuchtfeuerzeug ist eine mit Petroleumäther gespeiste kleine Lampe, deren Fuss ein mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd vorgerichtetes kleines Davy'sches Element enthält, welches, sobald an einem kleinen Knopf gedrückt wird, seinen elektrischen Strom durch eine aus feinem breitgeschlagenen Platindrahte gebildete Spirale sendet, welche den Docht umgiebt. Dieselbe entzündet sich und brennt mit hellleuchtender Flamme beliebig lange Zeit.

Register.